

SÉRIE A, N° 3312

N° D'ORDRE :

3984

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

HARIRAO JEEVAN ARNIKAR

1^{re} THÈSE. — ÉLECTROMIGRATION D'IONS RADIOACTIFS DANS DES
SELS EN FUSION : APPLICATION A LA SÉPARATION
DES ISOTOPES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 31 janvier 1958 devant la Commission d'examen

MM. G. CHAUDRON..... *Président.*

F. JOLIOT.....

J. TEILLAC.....

M. HAISSINSKY (Invité)..

} *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1959

SÉRIE A, N° 3312

N° D'ORDRE :

3984

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

HARIRAO JEEVAN ARNIKAR

1^{re} THÈSE. — ÉLECTROMIGRATION D'IONS RADIOACTIFS DANS DES
SELS EN FUSION : APPLICATION A LA SÉPARATION
DES ISOTOPES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 31 janvier 1958 devant la Commission d'examen

MM. G. CHAUDRON..... *Président.*

F. JOLIOT

J. TEILLAC

M. HAISSINSKY (Invité)...

} *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1959



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen J. PÉRÈS

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et	EICHHORN	T	Biol. végétale (S.P.C.N.).
FOCH	T	Algèbre supérieure.	DE CUGNAC	T	Biol. végétale (S.P.C.N.).
PAUTHENIER	T	Mécanique physique et	M ^{lle} CAUGHOIS	T	Chimie physique.
DE BROGLIE	T	expérimentale.	THELLIER	T	Physique du Globe
PRENANT	T	Électrotechnique générale	L'HÉRITIER	T	Génétique.
GARNIER	T	Théories physiques.	GRIVET	T	Radioélectricité.
PÉRÈS	T	Anatomie et Histologie	PONCIN	T	Mécanique générale.
LAUGIER	T	comparées.	DUBREIL	T	Arithmétique et théorie
M. CURIE	T	Géométrie supérieure.	QUELET	T	des nombres.
BARRABÉ	T	Mécanique des fluides et	CAGNIARD	T	Chimie organique.
G. DARMOIS	T	applications.	CHAMPETIER	T	Géophysique appliquée.
J. BOURCART	T	Physiologie générale.	CUVILLIER	T	Chimie macromoléculaire.
PLANTEFOL	T	Physique (S.P.C.N.).	JUNG	T	Géologie structurale et
GRASSÉ	T	Géologie structurale et	TRILLAT	T	Géologie appliquée.
PRÉVOST	T	Géologie appliquée.	WIEMANN	T	Pétrographie.
BOULIGAND	T	Calcul des probabilités et	JACQUINOT	T	Microscopie et diffraction
CHAUDRON	T	Physique mathématique.	VASSY	T	électronique.
WYART	T	Géographie physique et	DESTOUCHES	T	Chimie organique et
TEISSIER	T	Géologie dynamique.	M. PRUVOST	T	structurale.
MANGENOT	T	Botanique.	AMIEL	T	Spectroscopie et Phys.
P. AUGER	T	Evolution des êtres orga-	HOCART	T	céleste.
MONNIER	T	nisés.	J.-P. MATHIEU	T	Physique de l'atmo-
P. DIRACH	T	Chimie organique.	COUTEAUX	T	sphère.
H. CANTAN	T	Application de l'analyse	CHOQUET	T	Théories physiques.
LAFITTE	T	à la Géométrie.	FELDMANN	T	Géologie.
FAVARD	T	Chimie appliquée.	GUINIER	T	Chimie générale (P.C.B.).
COULOMB	T	Minéralogie.	JOST	T	Minéralogie.
M ^{lle} COUSIN	T	Zoologie.	FORTET	T	Physique (P.C.B.).
CHRÉTIEN	T	Biologie végétale.	SCHWARTZ	T	Biologie animale (P.C.B.)
KASTLER	T	Physique quantique et	CHOUARD	T	Biologie animale (P.C.B.)
EPHRUSSI	T	Relativité.	MALAVARD	T	Calcul diff. et intégral.
WURMSER	T	Physiol. générale.	BRELOT	T	Biologie (P.C.B.).
RIVIÈRE	T	Paléontologie.	NORMANT	T	Physique des solides.
GAUTHERET	T	Physique (E.N.S.).	BÉNARD	T	Physiologie comparée.
A. THOMAS	T	Mathématiques (E.N.S.).	BUVAT	T	Calcul des probabilités.
ARNULF	T	Chimie générale.	DUGUÉ	T	Calcul diff. et intégr.
M. MORAND	T	Géométrie supérieure.	GELOSO	T	Physiologie végétale.
SOLEILLET	T	Physique du Globe.	SOULAIRAC	T	Aviation.
FORTIER	T	Biologie du Globe.	ULRICH	T	Calcul différentiel.
DANJON	T	Biol. animale (S.P.C.N.).	MARÉCHAL	T	Chimie organ.
LAPORTE	T	Chimie minérale.	KIRRMANN	T	Chimie (P.C.B.).
JANET	T	Zoologie.	CHADEFAUD	T	Botanique (E.N.S.).
PETIT	T	Physique.	DESTRIAU	T	Statistiques Math.
QUENEY	T	Génétique.	M ^{lle} LE BRETON	T	Chimie (S.P.C.N.).
GALLIEN	T	Biol. physico-chimique.	LELONG	T	Psychophysiologie.
		Géologie (S.P.C.N.).	DEVILLERS	T	Physiologie végétale.
		Biologie végétale (P.C.B.)			Optique théorique et
		Recherches physiques.			appliquée.
		Biologie cellulaire.			Théories chimiques.
		Optique appliquée.			Botanique.
		Enseignement de phy-			Physique (M.P.C.).
		sique.			Physiologie générale.
		Physique.			Mathématiques générales.
		Mécanique expérimentale			Mathématiques générales.
		des fluides.			Anatomie et Histologie
		Astronomie.			comparées.
		Physique générale et			Topologie algébrique.
		Radioactivité.			Physique (S.P.C.N.).
		Mécanique analytique et			Géographie physique et
		Mécanique céleste.			Géologie dynamique.
		Biologie maritime.			Mathématiques (M.P.C.)
		Météorologie et dynami-			Calcul des probabilités.
		que atmosphérique.			
		Embryologie.			

PROFESSEURS (suite)

E. ROCH	T	Géologie.	ROUAULT	T	Physique générale.
SCHATZMANN		Astrophysique.	GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.	BARCHEWITZ		Chimie Physique.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.	BROSSEL		Physique atomique.
LENNUIER		Physique (P. C. B.).	BUSER		Biol. animale (P.C.B.).
RIZET		Génétique.	CAMUS		Biol. végétale (P.C.B.).
ROUTHIER		Géologie appliquée.	CASTAING		Physique générale.
M ^{me} TONNELAT		Théories physiques.	CURIEN		Minéralogie et Cristallographie.
DIXMIER		Mathématiques (M.P.C.).	MOYSE		Physiologie végétale.
SOUGHAY		Chimie générale (P.C.B.).	NOIROT		Évolution des êtres organisés.
AIGRAIN		Physique (P.C.B.).	PANNETIER		Chimie (P.C.B.).
BRUSSET		Chimie minérale.	POSSOMPES		Biol. animale (P.C.B.).
M. LÉVY		Physique théorique.	PULLMANN		Chimie théorique.
LENORMANT		Physiologie.	TEILLAC		Physique nucléaire et Radioactivité.
M ^{me} CHAIX		Chimie biologique.	TONNELAT		Biol. physico-chimique.
M ^{me} HUREL-PY		Biol. végétale (P.C.B.).	VILLE		Économétrie.
PIAUX		Chimie (P.C.B.).	WILLEMART		Chimie (P.C.B.).
BRUN		Méc. expér. des fluides.	DODÉ		Chimie.
LEDERER	T	Chimie biologique.	FREYMANN		Physique (S.P.C.N.).
M ^{me} DUBREIL	T	Mathématiques.	GUINOCHE		Biol. végétale (Orsay).
M ^{me} LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.).	ROLLET		Chimie (P.C.B.).
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).	M ^{me} JOSIEN		Chimie (P.C.B.).
COTTE	T	Physique (M.P.C.).	CHEVALLEY	T	Géom. alg. et théor. des groupes.
J. E. DUBOIS	T	Chimie (S.P.C.N.).	DESUELLE	T	Chimie biologique.
LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.).			
MICHEL	T	Chimie (S.P.C.N.).			
OLMER	T	Énergétique générale.			

Secrétaire Général C. MONIER.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MONSIEUR LE PROFESSEUR S. S. JOSHI
de l'Université de Bénarès.

Hommage de reconnaissance et de respect.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physique et Chimie Nucléaires du Collège de France, sous la direction de M. le Professeur Frédéric Joliot-Curie, qui a bien voulu m'accepter dans son Laboratoire, et m'a permis d'effectuer ce travail.

Je tiens à lui exprimer ma plus vive reconnaissance.

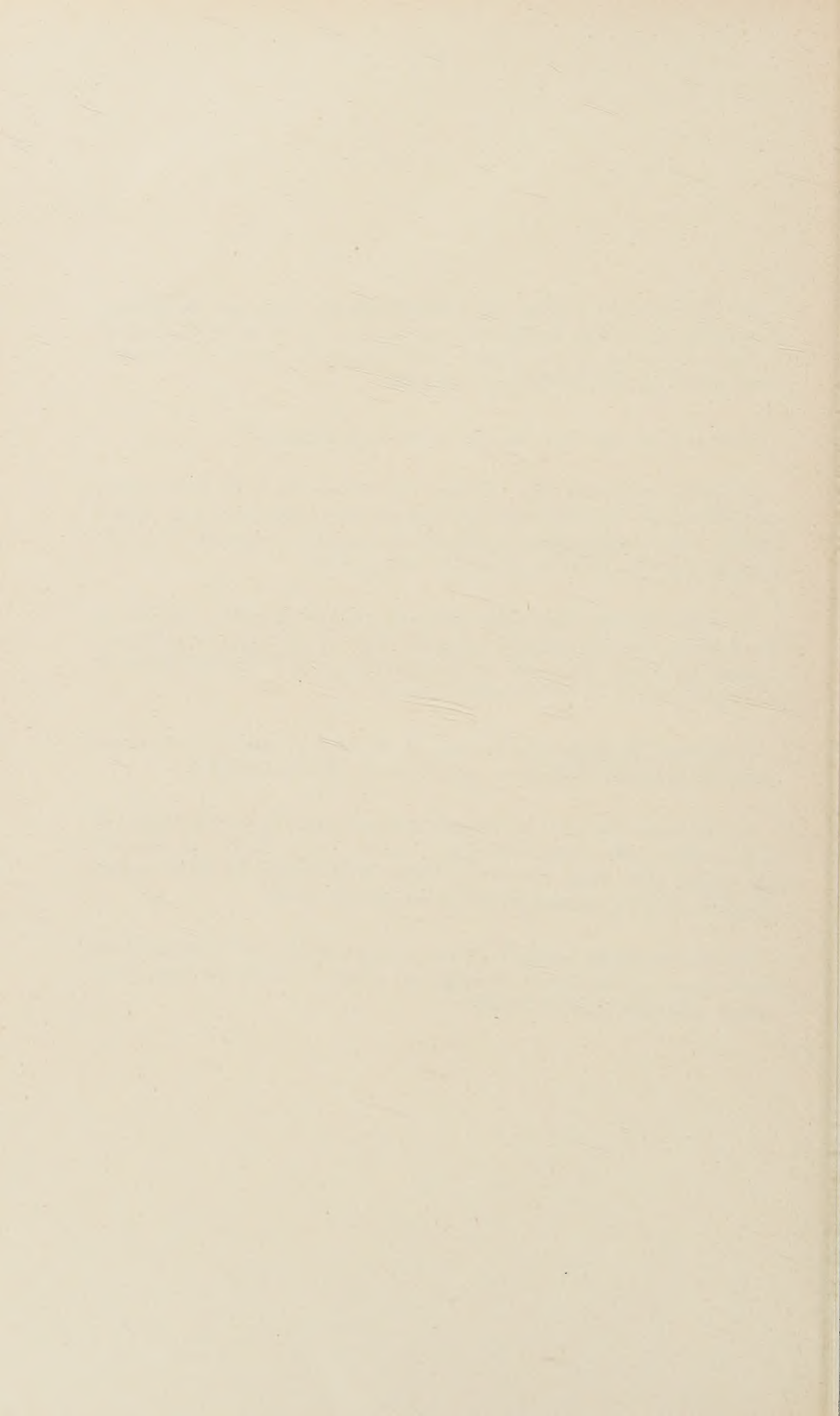
J'exprime aussi mes plus sincères remerciements à M. Pierre Süe, sous-Directeur du Laboratoire qui, en suivant mes travaux avec grand intérêt, m'a constamment prodigué ses conseils judicieux. Sa perte prématurée nous a, hélas, laissé un vide profond.

Je remercie tout particulièrement M. Marius Chemla, Chargé de Recherches, qui m'a suggéré ces problèmes, et m'a appuyé quotidiennement dans leur réalisation. A chaque étape, il m'a fait bénéficier de son expérience et de ses précieux conseils.

A l'Institut du Radium d'Arcueil, M. Michael Lederer m'a très aimablement initié aux différentes techniques de chromatographie.

J'ai été bien aidé par les discussions fructueuses de mes collègues de Laboratoire, MM. André Bonnin et Jules Pauly. Enfin, je remercie également MM. Jean Merinis et Mithat Nalbantoglu et Mlle Andrée Nouaille, dont la collaboration m'a été souvent utile.

Je dois remercier aussi le Gouvernement indien et l'Université de Bénarès pour la bourse et le congé qui m'ont été accordés pour poursuivre ces recherches en France.



ÉLECTROMIGRATION D'IONS RADIOACTIFS DANS DES SELS EN FUSION. APPLICATION A LA SÉPARATION DES ISOTOPES (1)

Par HARIRAO JEEVAN ARNIKAR

SOMMAIRE

INTRODUCTION.

Propriétés électrochimiques des sels fondus.

Séparations chromatographiques sur papier d'amiante.

Électromigration de divers ions dans des sels en fusion.

Séparation des isotopes par électromigration dans les sels en fusion.

RÉSUMÉ ET CONCLUSION.

BIBLIOGRAPHIE.

INTRODUCTION

L'électrochimie des sels et oxydes métalliques fondus a donné lieu à de nombreuses recherches expérimentales et théoriques ; sur le plan industriel, la fabrication de l'aluminium est l'exemple qui illustre le mieux l'importance de ce domaine. A l'échelle du laboratoire, un grand nombre de travaux ont été effectués afin de préciser la structure des sels à l'état liquide : ionisation, structure et mobilité des ions constitutifs. Enfin du point de vue théorique, les recherches poursuivies dans ce domaine contribuent à l'élaboration d'une théorie cinétique des états condensés.

Depuis le succès obtenu par ailleurs dans la préparation de l'eau

(1) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences physiques et soutenue le 31 janvier 1958 devant la Commission d'examen.

lourde, les méthodes électrochimiques trouvent des applications dans un domaine devenu très important : la séparation des isotopes. En particulier, Klemm, en 1947, est parvenu à séparer le lithium-6 du lithium-7 par électromigration des ions Li^+ dans le chlorure de lithium fondu. Ces expériences ont montré que la mobilité de l'isotope léger est légèrement plus grande que celle de l'isotope lourd. D'autre part, la différence de mobilité de deux ions isotopiques dans les sels en fusion a également été observée au Laboratoire de Physique et Chimie Nucléaires du Collège de France, au moyen d'une technique nouvelle calquée sur la classique électrophorèse sur papier.

Cependant, les connaissances actuelles sur la structure des sels à l'état liquide étant encore fragmentaires, le but du présent travail a été tout d'abord de mesurer systématiquement la mobilité de divers ions dans des nitrates alcalins fondus. Dans ces expériences l'usage d'isotopes radioactifs rend aisées la localisation et la détermination quantitatives des ions envisagés.

La technique utilisée dans ces expériences est une électrophorèse sur papier d'amiante imprégné de sels fondus. Au cours d'essais préliminaires nous avons constaté que l'amiante avait la propriété de fixer certains ions. Cette fixation, interprétée comme un phénomène d'échange d'ions, a pu être appliquée avec succès à la séparation chromatographique des ions alcalins.

Cette technique d'électrophorèse, après avoir été utilisée pour séparer et mesurer la mobilité d'ions différents par leur nature, a été finalement appliquée à l'étude de la séparation d'isotopes par électromigration dans les sels fondus. La différence relative de mobilité dans des nitrates alcalins fondus des ions isotopes $^{39}\text{K} - ^{41}\text{K}$, $^{85}\text{Rb} - ^{87}\text{Rb}$, $^{131}\text{Cs} - ^{137}\text{Cs}$ a été mesurée. L'influence de la température sur la séparation de $^6\text{Li} - ^7\text{Li}$ a été examinée.

CHAPITRE PREMIER

Propriétés électrochimiques des sels fondus.

Nous rappellerons dans ce premier chapitre quelques résultats expérimentaux et théoriques relatifs aux propriétés des sels fondus.

À l'origine, c'est en vue de préparer certains métaux qu'ont été effectuées les premières électrolyses de sels ou oxydes à l'état liquide. Déjà, en 1807, Davy préparait pour la première fois du sodium métallique par électrolyse de la soude caustique fondue. Dans le cas de l'aluminium, les procédés électrolytiques, infructueux pour les solutions aqueuses de sels d'aluminium, se sont appliqués avantageusement aux sels fondus.

Conductibilité électrique des sels en fusion purs. — A cause de la très haute conductibilité des sels fondus, la forme géométrique de la cellule de mesure doit être telle que la constante de résistance soit élevée. Par exemple, dans l'appareil mis au point par Lorenz et Kalmus en 1907 (48), et fréquemment utilisé depuis, le passage du courant électrique à travers un capillaire réalise cette condition (fig. 1).

Parmi les travaux systématiques effectués par cette méthode, citons les mesures de conductibilité des nitrates alcalins de Jaeger et Kapma (31). Le tableau I résume leurs résultats.

Ces résultats ne permettent pas de comparer entre elles les mobilités des divers ions alcalins car les températures diffèrent ainsi que le milieu de migration.

En 1926, Biltz et Klemm (8) ont exposé le résultat d'une étude très vaste sur la conductibilité des chlorures d'un grand nombre d'éléments couvrant une grande partie du tableau de Mendeleïeff. La conductibilité des chlorures purs à l'état fondu varie beaucoup plus largement d'un élément à l'autre, que celle de leurs solutions aqueuses. C'est pourquoi cette grandeur caractérise bien la nature des liaisons permises par les divers éléments. Pour pouvoir comparer les conductibilités entre elles, Biltz et Klemm essayent de définir des états correspondants. Ils pensent en particulier qu'il serait important de rapporter les conductibilités au point d'ébullition du composé, par exemple à une température égale aux $3/4$ de la température absolue d'ébullition. Mais cette dernière grandeur étant souvent mal connue, ce sont les mesures au point de fusion qui sont comparées entre elles. Les chlorures étudiés peuvent être classés essentiellement en deux catégories extrêmes : les bons conducteurs, dont l'ordre de grandeur de la conductibilité varie de 1 à 0,1, et les mauvais conducteurs, dont la conductibilité est inférieure

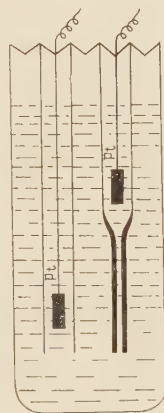


Fig. 1. — Cellule de conductivité (Lorenz et Kalmus (48)).

TABEAU I

Sel	LiNO_3	NaNO_3	KNO_3	RbNO_3	CsNO_3
Point de fusion $^{\circ}\text{C}$	245	308	334	310	414
Conductibilité électrique au point de fusion.	0,729	0,970	0,621	0,415	0,545

à 10^{-6} ohm $^{-1}$ cm 2 éq $^{-1}$. Sur le tableau de Mendeleïeff ces deux catégories sont séparées par une diagonale en escalier représentée au tableau II.

TABLEAU II

*Conductibilités équivalentes des chlorures des éléments
mesurées au point de fusion*

(D'après Biltz et Klemm).

HCl 10 $^{-6}$					
LiCl 166	BeCl $_2$ 0,086 (*)	BCl $_3$ 0	CCl $_4$ 0		
NaCl 133,5	MgCl $_2$ 28,8	AlCl $_3$ 15.10 $^{-6}$	SiCl $_4$ 0	PCl $_5$ 0	
KCl 103,5	CaCl $_2$ 51,9	SeCl $_3$ 15	TiCl $_4$ 0	VCl $_3$ 0	
RbCl 78,2	SrCl $_2$ 55,7	YCl $_3$ 9,5	ZrCl $_4$	NbCl $_5$ 2.10 $^{-7}$ †	MoCl $_5$ 1,8.10 $^{-6}$ †
CsCl 66,7	BaCl $_2$ 64,6	LaCl $_3$ 29	HfCl $_4$	TaCl $_5$ 3.10 $^{-7}$ †	WCl $_6$ 2.10 $^{-6}$ †
			ThCl $_4$ 16		UCl $_4$ 0,34†

(*) A une température supérieure de 35° au point de fusion.
† Conductibilité spécifique.

M. Haïssinsky associe ces variations périodiques des conductibilités des chlorures fondus à l'électronégativité des éléments (29). Cette dernière grandeur est égale à la moyenne arithmétique entre l'énergie d'ionisation première ($x \rightarrow x^+ + e^-$) et celle d'affinité électronique ($x + e^- \rightarrow x^-$) : Wells (62).

Selon Haïssinsky, la conductibilité du sel fondu est d'autant plus

élevée que la différence entre les électronégativités des constituants est plus grande. La même ligne en escalier, qui sépare les bons conducteurs des mauvais dans le tableau périodique de Biltz et Klemm sur la conductivité des chlorures fondus, passe par les éléments dont l'électronégativité est égale à 1,5.

Additivité des conductibilités ioniques. — La conductibilité électrique d'un mélange de sels devrait être égale, à une température donnée, à la somme des contributions dues à la migration des divers ions qui constituent le mélange. Bloom et Heymann (9), en 1947, ayant mesuré la conductibilité électrique d'un grand nombre de mélanges de sels à l'état fondu, trouvent que la règle d'additivité n'est jamais vérifiée en toute rigueur. Le plus souvent, quand les ions, en présence dans le mélange, ne donnent lieu à aucune formation de complexes, l'additivité est approximative avec cependant une légère déviation négative, c'est ce qui a lieu avec les mélanges $\text{NaCl} - \text{KCl}$, $\text{NaCl} - \text{CaCl}_2$, $\text{NaCl} - \text{PbCl}_2$, $\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3$, etc. Jusqu'à présent cette légère déviation dans le cas de systèmes simples n'a pas trouvé d'explication satisfaisante.

Dans le cas de systèmes binaires donnant naissance à des composés intermédiaires, la conductibilité électrique du mélange fondu est toujours très inférieure à celle que prévoit la règle d'additivité. C'est le cas des mélanges $\text{CdCl}_2 - \text{NaCl}$, $\text{CaCl}_2 - \text{KCl}$ et $\text{PbCl}_2 - \text{KCl}$. Par exemple, sur la figure 2, est portée la courbe représentant la conductivité à 720°C des mélanges $\text{CdCl}_2 - \text{KCl}$, en fonction de la composition. Si la règle d'additivité était valable, la variation devrait être linéaire entre la conductibilité de CdCl_2 pur et celle de KCl pur.

Pourtant, les composés intermédiaires décelés par l'analyse thermique sont attribués à la formation de combinaisons moléculaires dans l'état solide. L'existence d'un minimum de conductibilité indiquerait donc que l'association ionique existe déjà dans le liquide. Apparemment de tels complexes ne se dissocient pas notablement quand la température s'élève.

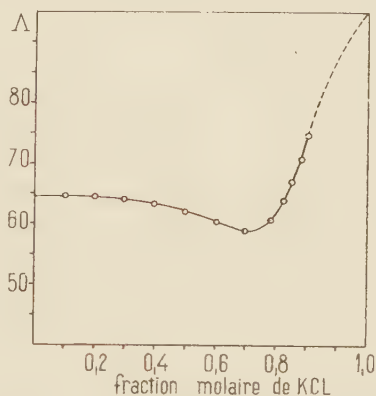


Fig. 2. — Conductibilité équivalente du système $\text{KCl} - \text{CdCl}_2$ à 720°C (Bloom et Heymann (9)).

Mesure des nombres de transport.

La contribution à la conductibilité et par suite la mobilité des ions qui constituent un sel ou un mélange de sels peuvent être déterminées si l'on connaît le nombre de transport de chacun d'eux. A première vue, il est difficile de définir le concept de nombre de transport dans le cas d'un sel fondu, car un tel électrolyte est constitué uniquement d'ions et, en raison de l'équilibre électrostatique qui doit exister à chaque point du milieu, l'électrolyte contenu dans les compartiments anodique et cathodique ne change pas de composition. Cependant, si les divers compartiments sont séparés par des membranes semi-perméables permettant le passage des ions mais empêchant la circulation du fluide, le transport des ions se traduit par une variation du

TABLEAU III

Sel	KCl	KBr	KI
Conductibilité $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. . .	120	109	104

niveau liquide dans les compartiments anodique et cathodique. Ce principe suggéré d'abord par Karpachev et Pal'Guev (34), a été utilisé en 1955 par Duke et Laity (23) pour déterminer les nombres de transport de PbCl_2 ; les compartiments anodique et cathodique sont séparés par un diaphragme de porcelaine poreuse. Ces auteurs trouvent ainsi qu'à 565°C , le nombre de transport de l'ion Cl^- dans PbCl_2 est de 0,750, ce qui signifie que les 3/4 du courant électrique sont dus à la migration de l'ion Cl^- .

D'une façon générale, la conductivité des sels fondus est en majeure partie due à un seul type d'ion. Ainsi dans les chlorures alcalins fondus, la contribution électrique des cations, dont le diamètre est petit, est toujours bien plus importante que celle des anions plus volumineux. La conductibilité est donc principalement caractérisée par la nature du cation. C'est pourquoi les divers halogénures d'un même métal alcalin ont des conductibilités très voisines, comme le montre le tableau III.

TABLEAU IV

Sel	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
Conductibilité $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. . .	183	150	120	94	86

Par contre, les conductibilités diffèrent notablement lorsque les sels sont constitués par un même halogène combiné à des métaux alcalins différents (tableau IV).

Mobilité et constante de diffusion.

La vitesse de migration des ions dans un champ électrique est reliée à la constante de diffusion D par une relation établie par Einstein en 1905 :

$$v/D = Ze/kT, \quad (1)$$

cette relation peut être déduite de la façon suivante :

Soit $n(x)$ la densité des particules en un point d'abscisse x , où règne un champ électrique $E = \frac{d\Phi}{dx}$, Φ étant le potentiel. La loi de Boltzmann donne la répartition de ces particules :

$$n(x) = A \exp(-Ze\Phi/kT). \quad (2)$$

D'autre part $n(x)$ peut être calculé à partir de flux de particules en mouvement. Ce flux est la somme de deux termes : l'un dû à la diffusion $\Phi_1 = -D \frac{dn}{dx}$, l'autre est provoqué par le champ électrique $\Phi_2 = nvE$. Lorsque l'état d'équilibre est atteint, la répartition $n(x)$ est telle que le flux résultant est nul :

$$nv \frac{d\Phi}{dx} - D \frac{dn}{dx} = 0. \quad (3)$$

Cette équation a pour intégrale :

$$n = A \exp\left(-\frac{v\Phi}{D}\right). \quad (4)$$

En identifiant les deux équations (2) et (4), on trouve :

$$v/D = Ze/kT. \quad (1)$$

Il faut remarquer que la formule d'Einstein n'est valable que si la migration et la diffusion s'effectuent par le même mécanisme. En particulier s'il existe des particules électriquement neutres, celles-ci peuvent diffuser librement mais ne participent pas à la conductance.

Des mesures de coefficient d'autodiffusion ont été récemment effectuées dans des sels en fusion au moyen d'isotopes radioactifs par la technique d'Anderson et Saddington (1). Les résultats d'Artsdalen sur NaNO_3 (5), et ceux de Borucka et al. sur NaCl (12), montrent que l'équation d'Einstein ne s'applique pas à ces sels. Pour expliquer ce désaccord ces auteurs admettent que la diffusion peut avoir lieu par des sauts des paires d'ions $[\text{Cl}-\text{Na}^+]$.

Processus élémentaire de la migration ionique.

Le mécanisme de la migration ionique a été traité théoriquement par Frenkel (26), Schottky (59) et Jost (33), d'après un modèle voisin de celui utilisé pour les solides.

Dans le cas d'un solide la diffusion est rendue possible par la présence d'imperfections dans le réseau. La conductibilité varie alors en fonction de la température suivant l'expression :

$$k = A \exp \left(- \frac{W/2 + U}{kT} \right)$$

où W est l'énergie nécessaire pour produire une lacune dans le réseau, et U est la barrière d'énergie potentielle que doit surmonter l'ion pour effectuer un saut.

Dans l'état liquide, le réseau est détruit et le terme correspondant à la formation d'une lacune est éliminé. La conductibilité spécifique d'un sel binaire fondu est donc :

$$k = A_1 \exp \left(- \frac{C_1}{RT} \right) + A_2 \exp \left(- \frac{C_2}{RT} \right)$$

où C_1 et C_2 sont les énergies d'activation pour la migration de l'anion et du cation. Les énergies d'activation des ions constituant un sel peuvent être approximativement égales, $C_1 \approx C_2$; ou bien, au contraire, un type d'ion, le plus souvent le cation, a l'énergie d'activation la plus faible et assure à lui seul la majeure partie de la conductibilité. Dans un cas comme dans l'autre, l'expression de k se simplifie :

$$k = A \exp \left(- \frac{C}{RT} \right).$$

L'énergie d'activation C peut donc être déduite de mesures de la conductibilité électrique à diverses températures. En effet, la variation de $\log k$ en fonction de $1/T$ est représentée par une droite dont la pente est égale à $-C/R$. La figure 3 montre les droites obtenues par Bloom et Heymann (9) dans le cas de CdCl_2 et PbCl_2 .

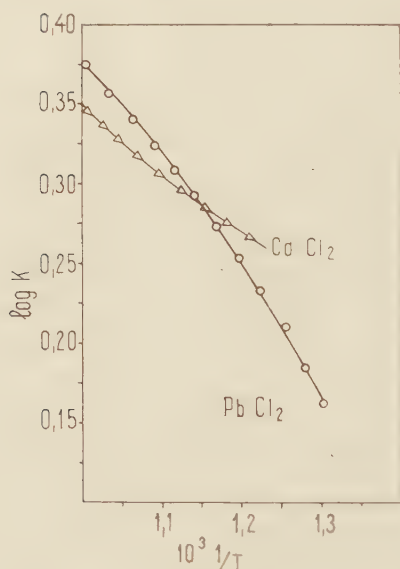


Fig. 3. — Variation de la conductibilité avec température (Bloom et Heymann (9)).

Souvent la variation de $\log k$ en fonction de $1/T$ n'est pas linéaire ce qui peut être interprété comme une variation de l'énergie d'activation avec la température. Ainsi, Davis, Rogers et Ubbelohde (22) observent

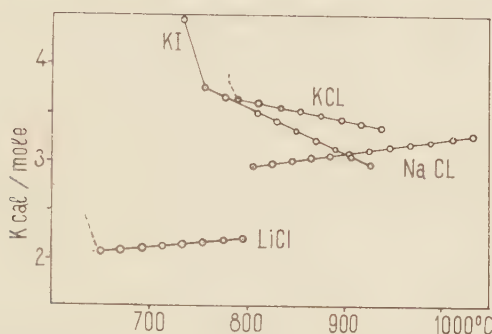


Fig. 4. — Variation de l'énergie d'activation avec température (Van Artsdalen et Yaffe (6)).

que dans le cas des nitrates alcalins l'énergie d'activation est, au voisinage du point de fusion, bien supérieure à celle observée aux températures élevées (tableau V).

TABEAU V

Sel	Point de fusion °C	Intervalle de t° C	C (kcal/mole)	Intervalle de t° C	C (kcal/mole)
LiNO ₃	250	270-290	4,49	400-440	2,83
NaNO ₃	308	320-340	2,75	470-490	2,08
KNO ₃	333	340-360	3,49	480-500	2,85

Ce tableau suggère qu'un arrangement des particules subsiste encore dans le bain fondu, et que la dissociation se poursuit lorsque la température s'élève. Une variation semblable de l'énergie d'activation avec la température a été observée par Artsdalen et Yaffe (6) sur LiCl, NaCl, KCl et KI (fig. 4). Ces auteurs indiquent que la variation de la conductibilité électrique avec la température est très bien représentée par une relation telle que :

$$\frac{d \log k}{d(1/T)} = B' + C'T.$$

Mais il devient difficile d'assigner une signification physique aux constantes B' et C' .

CHAPITRE II

Séparations chromatographiques sur papier d'amiante.

La grande majorité de notre travail, et en particulier des expériences préliminaires auxquelles ce chapitre est consacré, a été effectuée à l'aide d'indicateurs radioactifs. Aussi décrivons-nous d'abord leur mode d'obtention.

Préparation des radioéléments utilisés.

SODIUM — 22 : période : 2,6 ans ; rayonnement émis : β^+ 0,542 MeV ; γ 1,277 MeV.

^{22}Na est formé dans la réaction nucléaire $^{24}\text{Mg}(d, \alpha)^{22}\text{Na}$. Pratiquement, du magnésium métallique est irradié par les deutons accélérés au cyclotron du Laboratoire de Physique et Chimie Nucléaires du Collège de France. La cible est ensuite dissoute dans l'acide chlorhydrique et le sodium radioactif séparé sans entraîneur par électrolyse sur cathode de mercure renouvelée, selon la méthode mise au point par Chemla et Pauly (19).

POTASSIUM — 42 : période : 12,4 h ; rayonnement émis : β^- 2,04-3,58 MeV ; γ 1,51 MeV.

^{42}K est formé dans la réaction nucléaire $^{41}\text{K}(n, \gamma)^{42}\text{K}$. Pratiquement, du nitrate de potassium est irradié pendant 2 jours aux neutrons thermiques de la pile de Châtillon.

RUBIDIUM — 86 : période : 19,5 jours ; rayonnement émis : β^- 0,71-1,82 MeV ; γ 1,08 MeV.

^{86}Rb est formé dans la réaction nucléaire $^{85}\text{Rb}(n, \gamma)^{86}\text{Rb}$. Pratiquement, on irradie du carbonate de rubidium aux neutrons lents de la pile de Châtillon. Le carbonate irradié est repris par l'acide nitrique.

CESIUM — 137 : période : 35 ans ; rayonnement émis : β^- 0,519 et 1,18 MeV ; γ 0,66 MeV (dû à son descendant ^{137}Ba de période : 3 minutes).

^{137}Cs est formé dans la fission de l'uranium. Il est extrait des pro-

duits de fission par les services du Commissariat à l'Energie Atomique et fourni sans entraîneur sous forme de nitrate.

CÉSURIUM — 131 : période : 10 jours ; rayonnement émis : β^- 0,163 MeV.

^{131}Cs est le résultat de la capture K de ^{131}Ba , formé lui-même dans la réaction nucléaire $^{132}\text{Ba} \alpha, \gamma$ ^{131}Ba . Pour le préparer, on irradie du nitrate de baryum pendant 2 semaines à la pile P-2 de Saclay, au flux de 10^{12} neutrons par centimètre carré et par seconde. Le nitrate de baryum irradié est dissous dans le minimum d'eau : la majorité du baryum est précipitée par l'acide nitrique fumant. On isole ^{131}Cs par chromatographie sur papier selon la méthode de Lederer (43). On peut répéter une deuxième extraction du césium à partir de la même source de baryum une dizaine de jours après la première extraction.

CUIVRE — 36 : période : 440 000 ans ; rayonnement émis : β^- 0,713 MeV.

Isotope séparé et fourni sous forme de HCl par l'A. E. R. E. de Harwell.

BROME — 82 : période : 35,5 h ; rayonnement émis : β^- 0,465 MeV ; γ 0,55-1,35 MeV.

^{82}Br est formé dans la réaction nucléaire $^{81}\text{Br} \alpha, \gamma$ ^{82}Br . Pratiquement, le ^{82}Br élémentaire, formé par effet Szilard-Chalmers sur du bromure d'éthylène est extrait par une solution aqueuse de H_2S . Au moment des mesures, le brome — 80 de période 4,4 h a suffisamment décru pour que son activité soit négligeable.

CALCIUM — 45 : période : 152 jours ; rayonnement émis : β^- 0,260 MeV.

^{45}Ca est formé dans la réaction nucléaire $^{44}\text{Ca} \alpha, \gamma$ ^{45}Ca . On l'obtient en irradiant du carbonate de calcium aux neutrons de la pile P-2 de Saclay pendant 1 mois.

STRONTIUM — 90 : période : 21,6 ans ; rayonnement émis : β^- 0,54 MeV.

^{90}Sr est formé dans la fission de l'uranium. Extrait de ces produits de fission, il est fourni sans entraîneur en équilibre avec son descendant ^{90}Y par le Commissariat à l'Energie Atomique, sous forme de solution nitrique.

YTRIUM — 90 : période : 61 heures ; rayonnement émis : β^- 2,18 MeV.

^{90}Y est le descendant de ^{90}Sr , dont il est séparé par chromatographie sur résine échangeuse d'ions, suivant une technique mise au point par Bonnin (10).

BARYUM — 131 : période : 12 jours ; rayonnement émis : 0,12-0,5 MeV, capture K.

^{131}Ba a été décrit comme parent de ^{131}Cs .

Rôle de l'amianté utilisé comme support dans l'électromigration dans les sels en fusion.

Les expériences d'électrophorèse dans les sels en fusion nécessitent un support possédant les qualités suivantes :

- a) porosité permettant son imprégnation par le sel liquide ;
- b) inertie chimique vis-à-vis des composés déposés à sa surface ;
- c) résistance à la température (jusqu'à 450° C) ;
- d) dans la mesure du possible, disponibilité dans le commerce sous une forme commode et reproductible.

Parmi les matériaux existants, le choix initial a porté sur le papier d'amianté qui possède les propriétés *a*, *c* et *d*. En particulier, l'emploi d'un papier est plus aisé que celui d'une colonne à remplissage et rend la technique tout à fait semblable à la classique électrophorèse sur papier de cellulose. Après la migration d'ions sodium marqués par ^{22}Na , on obtient une tache radioactive bien régulière qui permet de conclure que la condition *b* (inertie chimique) est aussi remplie. Par contre, après migration d'ions césium marqués par ^{137}Cs , on observe sur la bande de papier d'amianté deux taches radioactives : l'une est à l'endroit même où a été déposé initialement le césium, l'autre a migré vers la cathode et est bien régulière. Le rayonnement de ces deux taches radioactives a été étudié afin de déterminer si l'une d'elles est due à une impureté. On a fait appel d'abord à l'absorption par des écrans d'aluminium d'épaisseurs croissantes : les deux courbes d'absorption obtenues sont identiques. Pour plus de précision, les spectres des deux rayonnements ont été relevés par un compteur à scintillation suivi d'un sélecteur à 50 canaux. Les spectres obtenus sont l'un et l'autre identiques à celui du césium — 137. Ce résultat permet d'écarter l'hypothèse d'une impureté radioactive qui serait demeurée à l'origine. Pour expliquer le phénomène, il est nécessaire d'examiner la façon dont les taches radioactives sont déposées sur l'amianté préalablement imprégné du sel fondu. Le césium radioactif est déposé sous forme de solution aqueuse. Notre hypothèse est la suivante : la fixation n'est possible qu'en présence d'eau. Donc, au moment du dépôt de la solution aqueuse, une partie du césium est « fixée » par l'amianté, une autre partie reste « libre ». Lorsque l'amianté a été introduit dans le four, que le sel a fondu, que l'eau s'est vaporisée, la partie « fixée » le demeure, les ions restés « libres » peuvent migrer normalement vers la cathode.

Dans ces conditions, il a paru nécessaire d'étudier cette fixation dans les conditions dans lesquelles elle se produit, c'est-à-dire en solution aqueuse.

Structure de l'amiante.

Avant d'entreprendre les expériences destinées à préciser la fixation des ions par l'amiante en solution aqueuse, l'examen des connaissances actuelles sur la structure de l'amiante a permis d'orienter ces expériences. L'amiante est un silicate de magnésium complexe constitué, selon Bragg et Warren (13) par de longues chaînes de groupements $\text{Si}_4\text{O}_{11}\text{Mg}_3(\text{OH})_5$ côte à côte avec des chaînes de $\text{MgO}_2(\text{OH})_4$. Des molécules d'eau se trouvent dans l'espace compris entre ces doubles chaînes, de la façon indiquée sur le schéma de structure (13).

Récemment, Pundsack et Reimschuessel (57) ont montré que l'amiante dans l'eau est ionisé, et fournit des ions OH^- et Mg^{++} en quantité comparable à celle que donne $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en solution aqueuse.

Ainsi constitué, c'est-à-dire par de longues chaînes de Si_4O_{11} porteuses de groupements insolubles ionisables, l'amiante est semblable aux matériaux échangeurs d'ions. D'ailleurs, avant la fabrication des résines synthétiques échangeuses d'ions, les zéolites, silicates complexes à structure tridimensionnelle étaient déjà largement utilisés comme échangeurs d'ions. On peut d'ailleurs rapprocher de ces phénomènes certains procédés utilisés, en particulier à Hanford (U. S. A.), pour se débarrasser des résidus hautement radioactifs. Les solutions radioactives sont versées dans des fosses et s'infiltrent dans le sol. Au cours de la traversée des formations géologiques les ions radioactifs y sont fixés diversement, le plutonium par exemple étant fixé dès les premières couches du sol, le césium plus loin. L'eau qui rejoint, après une grande hauteur traversée, le cours d'eau souterrain, est totalement débarrassée de sa radioactivité.

Chromatographie sur amiante.

Travail antérieur. — Plus directement, d'ailleurs, l'amiante lui-même a déjà été utilisé dans des séparations chromatographiques. Longnecker (47), le premier, a signalé la possibilité d'emploi du papier d'amiante pour effectuer la séparation de composés organiques : sulfamides, sulfones... Holzapfel et Engel (30) ont montré que l'amiante adsorbe préférentiellement certains corps : le galactose par rapport au glucose, par exemple. Quelques séparations inorganiques, cuivre-cadmium, plomb-mercure, arsenic-antimoine-bismuth, cobalt-nickel, manganèse-zinc, ont été effectuées par Sen (60) par chromatographie sur amiante.

Une très forte fixation de radiocésium par le sol, ainsi que par papier de cellulose et poudre de verre est décrite par Granstrom et Kahn (28). Ils ont étudié l'adsorption de césium marqué par ^{137}Cs sur papier de

cellulose traité par diverses solutions aqueuses (HCl, LiCl, NaCl et KCl) pour les diverses valeurs de pH et concentrations de Cs. Leurs résultats montrent que l'adsorption suit le mécanisme de Langmuir; le papier de cellulose avec ses groupements carboxyliques se comporte comme un échangeur d'ions d'une capacité très faible.

Partie expérimentale. — Lavage de l'amiante. — Le papier d'amiante fourni par le commerce contient de nombreuses impuretés. Nous y avons reconnu particulièrement des carbonates de calcium et de magnésium, de l'oxyde de fer et de matières organiques. Lors du lavage acide nécessaire pour éliminer ces impuretés, le dégagement brutal de CO_2 provoque souvent la déchirure de l'amiante mouillée. Les conditions que nous avons utilisées pour laver l'amiante sans le briser sont les suivantes : une feuille de 85×40 cm est appliquée contre une plaque de verre. De l'acide nitrique et de l'acide chlorhydrique 6 N sont vaporisés alors sur la feuille, en quantité telle que celle-ci soit seulement humectée. L'opération est répétée deux fois. L'amiante est finalement soumis à plusieurs rinçages à l'eau distillée, puis séché. Des bandes destinées aux chromatographies sont découpées. Elles mesurent 250 mm de longueur, 12 mm de largeur et sont épaisses de 0.2 mm.

Séparations chromatographiques. — Elles portent sur les ions alcalins : Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ et Cs^+ . Les quatre derniers sont marqués par leurs isotopes radioactifs : ^{22}Na , ^{42}K , ^{86}Rb , ^{137}Cs . Le lithium est repéré de la façon suivante : le chromatogramme à la fin du développement est découpé en échantillons de 5 mm de long. Les sels portés par chacun d'eux sont dissous dans une petite quantité d'eau et le lithium est recherché dans ces solutions par détection à la flamme. Les déterminations quantitatives ont été faites par la suite au photomètre à flamme. Les solvants utilisés pour le développement sont des solutions aqueuses d'acide chlorhydrique. Le développement est ascendant.

Résultats et discussion. — Les valeurs de R , obtenues sont les suivantes :

TABLEAU VI

Solvant	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
HCl 1 N . . .	0,99	0,88	0,78	0,73	0,65
HCl 0,1 N . . .	0,99	0,86	0,77	0,72	0,45
Eau distillée . . .		0,75			0,0

La figure 5 montre un chromatogramme à titre d'exemple.

Ces séparations rappellent celles obtenues dans les colonnes de résines échangeuses d'ions. Pour effectuer la comparaison dans des conditions aussi voisines que possibles, des chromatographies ont été entreprises sur papier de cellulose imprégné de Dowex-50, résine échangeuse de cations. La préparation de ce papier échangeur d'ions

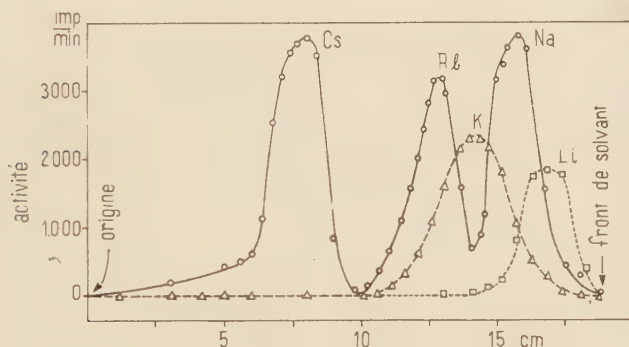


Fig. 5. — Chromatogramme, sur bande d'amiante, d'ions alcalins, en quantité de l'ordre du milligramme, solvant HCl, 0,1 N. Le potassium est déduit de l'activité totale 86-Rb et 22-Na à la fin de la décroissance.

est faite selon la méthode de Lederer (44), qui consiste à plonger des feuilles de papier Whatman n° 1 dans une suspension aqueuse à 250 g/litre, de Dowex-50 colloïdal. Les feuilles en sont retirées rapidement et séchées entre d'autres feuilles du même papier. Des expériences ont été faites sur du papier ainsi traité. Dans d'autres expériences, un papier échangeur d'ions fourni par la firme Carl Schleicher et Schül a été utilisé. Les solvants de développement sont toujours constitués par de l'acide chlorhydrique dilué. Les valeurs de R_f ainsi obtenues, portées sur le tableau VII, présentent une nette analogie avec celles que donne l'amiante.

TABLEAU VII

Papier	Solvant	Na ⁺	K ⁺	Cs ⁺
Carl Schleicher et Schül, échangeur d'ions . . .	HCl 1,0 N	0,91		0,71
Whatman n° 1 + Dowex-50.	HCl 1,0 N	0,72	0,67	0,63
	HCl 0,1 N	0,50	0,35	0,28

Pour comparer les capacités d'échange du papier d'amiante et du papier Whatman n° 1 imprégné de Dowex-50, des séparations sodium-césium ont été effectuées en augmentant progressivement les quantités de matière mises en jeu, depuis l'échelle du traceur radioactif jusqu'à quelques milligrammes. Les valeurs de R_f obtenues sont présentées dans le tableau VIII.

TABLEAU VIII

Quantité de sel (solvant HCl 0,1 N)	Papier d'amiante		Papier Whatman n° 1 + Dowex-50	
	Na ⁺	Cs ⁺	Na ⁺	Cs ⁺
Radioéléments sans entrai- neurs	0.79	0.28	0.55	0.28
0,03 mg Cs + 0,11 mg Na	0.81	0.38	0.50	0.30
0,15 mg Cs + 0,55 mg Na	0.86	0.47	0.50	0.35
0,30 mg Cs + 1,10 mg Na	0.86	0.55	0.43	0.43

On voit que pour des quantités d'alcalins de l'ordre du milligramme, la séparation sur papier d'amiante reste convenable, alors qu'elle ne l'est plus sur papier de cellulose imprégné de résine.

La capacité d'échange ionique de la Dowex-50 est de 5,1 milliéquivalents par gramme qui donne, selon Lederer (44), une capacité de 4,3 microéquivalents par centimètre carré pour le papier préparé par sa méthode. En ce qui concerne l'amiante, nous ne connaissons pas la valeur correspondante de façon précise. Toutefois, nous pouvons utiliser le chiffre donné par Taboadela et Ramirez (61), selon qui l'amiante naturelle « carton de montaña » a une capacité d'échange de 0,31 milliéquivalent par gramme. Notre papier d'amiante pesant 31 mg par centimètre carré aurait alors une capacité d'échange de 10 microéquivalents par centimètre carré.

Cette grande ressemblance entre le fonctionnement de l'amiante et celui des échangeurs d'ions, jointe à la similitude de leurs structures, suggère que le mécanisme de la chromatographie serait le même dans les deux cas.

On remarque, dans ces expériences, que les ions alcalins sont d'autant plus fortement fixés que leur numéro atomique est plus élevé. Cette remarque peut être rapprochée d'une méthode de séparation du francium récemment mise au point par M. Perey (55). Lors de la filtration d'une solution contenant du francium à travers une colonne de poudre de verre, le francium reste fixé dans la colonne.

CHAPITRE III

Electromigration de divers ions dans des sels en fusion.

Les techniques d'électrophorèse dans les solutions sont devenues aujourd'hui des méthodes d'analyse d'usage courant et ont permis de résoudre des problèmes de séparation chimique délicats. La séparation des terres rares, des produits de fission de l'uranium, la préparation de sources radioactives très pures, ainsi que l'étude de la séparation des isotopes, sont des exemples d'application de ces techniques. Ces dernières permettent d'autre part d'évaluer la mobilité et d'observer des changements de structure de divers ions en solution dans des milieux complexes : ces cas sont précisément ceux où les méthodes conductimétriques habituellement plus précises ne sont pas utilisables.

Dans le cas des sels en fusion, les travaux antérieurs montrent qu'il est possible, par des mesures de conductibilité et de nombres de transport, de déterminer la mobilité d'un ion dans un de ses sels : par exemple mobilité de l'ion K^+ dans KCl , KNO_3 , etc. Pour permettre des expériences analogues à celles effectuées dans les solutions aqueuses, une technique d'électrophorèse dans les sels fondus a été mise au point dans notre laboratoire par Chemla et Bonnin (12). Cette dernière a été utilisée dans nos expériences.

La méthode est calquée sur la classique électrophorèse sur papier. Le papier de cellulose, imprégné de solution aqueuse, habituellement utilisé, est remplacé par du papier d'amiante imprégné au préalable de sels fondus. Les expériences ont lieu dans un four porté à une température supérieure au point de fusion des sels. Dans cette méthode l'échauffement de l'amiante par le passage du courant électrique n'est pas gênant, alors que dans l'électrophorèse sur papier, il provoque l'évaporation de la solution. Il s'ensuit que les séparations peuvent porter sur des quantités de matière nettement plus élevées.

Méthode expérimentale.

Des feuilles de papier d'amiante commercial épaisses de 0,3 mm sont tout d'abord lavées à l'acide nitrique et rincées à l'eau distillée pour en éliminer les impuretés minérales, elles sont séchées, puis découpées en bandes longues de 60 cm et larges de 12 mm. Ces bandes sont calcinées ce qui détruit les substances organiques. Elles sont alors imprégnées uniformément de nitrate alcalin. Pour cela, chaque bande est disposée sur une plaque d'aluminium horizontale et est recouverte

d'une quantité connue du sel solide, l'ensemble est introduit dans un four électrique porté à 350°C . Le sel fond alors et imprègne uniformément le papier d'amiante. Ainsi, dans les expériences d'électromigration dans NaNO_3 , 2 g de sel sont déposés sur une bande d'amiante, ce qui correspond à une imprégnation de 30 mg de sel par centimètre carré.

Sur des bandes préparées par cette méthode, une solution contenant une vingtaine de milligrammes du sel ou du mélange de sels étudié, est déposée à 10 cm d'une extrémité. Après séchage, la zone initiale ainsi obtenue occupe environ 8 mm de longueur. Dans chaque expérience une bande est introduite dans l'appareil d'électrophorèse. Celui-ci comporte un four électrique transparent constitué par un tube de verre pyrex horizontal de 4 cm de diamètre, long de 106 cm, il est porté à la

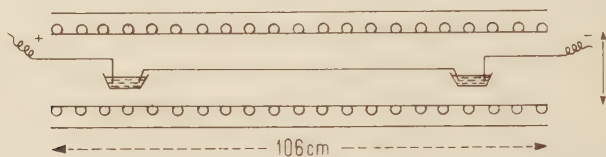


Fig. 6.

température voulue par un enroulement de résistance électrique dont les spires sont fixées au verre le long de deux génératrices au moyen d'un ciment au silicate de soude-kaolin. Le premier tube est lui-même placé à l'intérieur d'un second tube de pyrex qui sert de calorifuge. La température du four est contrôlée par un couple thermoélectrique. Elle est maintenue constante à $\pm 5^{\circ}\text{C}$ près. L'uniformité de la température le long du tube a été vérifiée.

Ce four contient les compartiments anodique et cathodique, nacelles de verre remplies de sels fondus, reliées entre elles par une tige de verre longue de 55 cm. La bande d'amiante repose sur cette tige, ses extrémités plongent dans les nacelles, dans lesquelles aboutissent les électrodes de platine (fig. 6).

En général la tension appliquée est de l'ordre de 600 V, soit un champ électrique de 10 V cm. Le courant électrique, variable suivant les conditions de l'expérience, est généralement voisin de 250 mA. Dans une expérience particulière on a pu atteindre, sans inconvénient, un courant de 400 mA, ce qui correspond à une puissance dégagée supérieure à 3 W/cm^2 . Notons que, en électrophorèse dans les solutions aqueuses, un dispositif de refroidissement très énergique ne permet pas de dépasser une puissance de 1 W par centimètre carré.

Dans chaque expérience, la durée de l'électrophorèse est de l'ordre de 2 ou 3 heures, c'est-à-dire telle que le parcours des ions étudiés soit

compris entre 20 et 40 cm. Au bout de ce temps, la bande d'amiante est retirée du four, puis la répartition des éléments étudiés est déterminée soit par comptage lorsqu'il s'agit d'éléments radioactifs, soit par photométrie de flamme dans le cas du lithium. La position des zones radioactives est d'abord repérée rapidement au moyen d'un compteur Geiger-Müller placé derrière une fente taillée dans une plaque de plomb (fig. 7). En faisant défiler la bande d'amiante devant la fente, on peut déterminer la répartition de la radioactivité. Puis, pour plus de précision, le ruban est découpé en échantillons de 5 mm de long et l'activité portée par chacun d'eux est mesurée. De plus les radioéléments sont identifiés par l'étude de leur rayonnement : spectre de rayons γ , absorption des rayons β par une série d'écrans d'aluminium, mesure de la période de décroissance. Quant au lithium, il est très rapidement détecté grâce à la zone humide qu'il crée sur la bande d'amiante refroidie, car le nitrate de lithium est extrêmement hygroscopique. Pour déterminer sa répartition d'une manière plus précise, les échantillons découpés sont lavés par 25 cm³ d'eau distillée et les solutions obtenues sont analysées au photomètre à flamme.

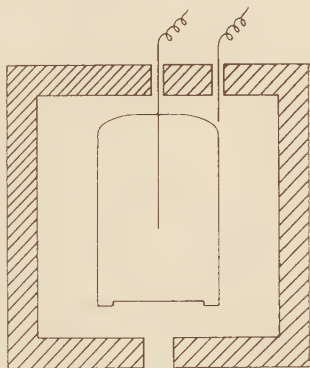


Fig. 7.

En raison de l'incertitude qui règne dans la détermination du champ électrique, et dans la trajectoire réelle suivie par les ions (voir causes d'erreurs), les mobilités mesurées par cette technique ne peuvent être données qu'en valeurs relatives. C'est pourquoi toutes les électrophorèses ont été effectuées en déposant sur la zone initiale un mélange de deux ou plusieurs éléments. Les mobilités y sont alors proportionnelles aux longueurs l parcourues.



Fig. 8.

Causes d'erreurs. — Le papier d'amiante peut être considéré comme un agrégat de canaux capillaires de formes et d'orientations variées (fig. 8). Lorsque le parcours apparent des ions est l mesuré sur l'amiante, leur trajectoire réelle le long de ces canaux est l' . En première approximation il est admis habituellement que l et l' sont proportionnelles :

$$l'/l = \varphi.$$

Cette constante φ peut être estimée par des mesures de mobilité absolue. Pour divers papiers elle est voisine de 1,3.

D'autre part, le facteur φ intervient aussi dans la mesure du champ électrique réel. Si L est la distance qui sépare le compartiment anodique du compartiment cathodique, le champ électrique réel est égal à :

$$E' = \frac{V}{L\varphi}$$

en sorte que la mobilité réelle v diffère de la mobilité apparente v_a d'un facteur φ^2 voisin de 2. On aura donc une idée approximative des mobilités absolues des ions en multipliant par 2 nos résultats expérimentaux.

Une autre erreur entache la mesure du champ électrique ; au voisinage des compartiments d'électrode, le sel liquide s'infiltre par capillarité sur la bande d'amiante et crée ainsi une zone de moindre résistance, le long de laquelle il est difficile d'évaluer la chute du potentiel. Cependant nous avons constaté qu'avec une bande longue de 70 cm, l'ascension du solvant ne dépasse jamais 2 à 3 cm à chaque extrémité, au cours d'une expérience durant 3 heures. Aussi estime-t-on que l'erreur sur nos mesures est inférieure à 10 p. 100, étant bien entendu que ces mesures sont relatives.

Electromigration des ions monovalents dans NaNO_3 fondu.

Au moyen des indicateurs décrits dans le chapitre précédent, l'électrophorèse des ions alcalins et des ions halogènes, sur amiante imprégnée de NaNO_3 fondu a été étudiée. Pour les cations Rb^+ et Cs^+ qui sont facilement fixés par l'amiante en présence d'eau, la difficulté a été levée en déposant les sels sur la zone initiale à l'état sec. Dans le cas des anions Cl^- et Br^- , nous avons au préalable vérifié qu'aucune réaction chimique n'intervient entre les halogènes et le nitrate de sodium dans les conditions de l'expérience : en fondant ensemble du chlorure ou du bromure de sodium NaNO_3 , on n'observe pas de formation de dérivés oxygénés des halogènes (chlorite, chlorate, bromite, bromate). Par contre, il n'a pas été possible de suivre la migration de l'ion I^- .

TABLEAU IX

Mobilité apparente à $350 \pm 5^\circ \text{C}$ ($10^4 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1} \text{ volt}^{-1}$).

Ion	Li	Na ⁺	K ⁺	Rb	Cs ⁺	Cl ⁻	Br ⁻
Mobilité apparente . .	3,75	4,16	3,74	3,58	3,38	1,95	1,43

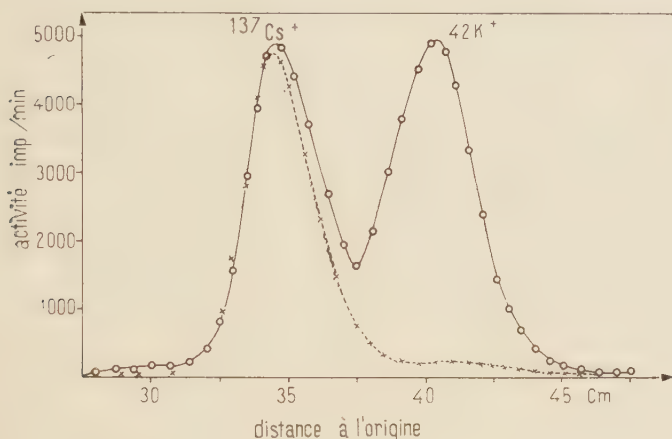


Fig. 9. — Répartition de $^{137}\text{Cs}^+$ et $^{42}\text{K}^+$ après électromigration à 350°C avec 7 V/cm pendant 4 heures. La courbe en pointillé montre la répartition de $^{137}\text{Cs}^+$ après décroissance de $^{42}\text{K}^+$.

car, dans les conditions de nos expériences, les iodures fondus s'oxydent à l'air et libèrent de l'iode.

Les valeurs de la mobilité relative des ions Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ ,

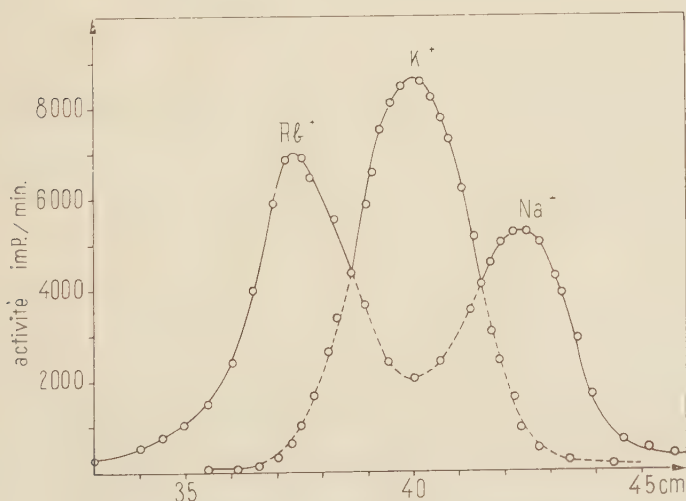


Fig. 10. — Répartition de Rb , K et Na , après électromigration sur amiante imprégnée de NaNO_3 fondu, avec 7 V/cm pendant 4 heures. Le K est déduit de l'activité totale ^{86}Rb et ^{22}Na à la fin de la décroissance de ^{42}K .

Cl^- et Br^- , obtenues par notre technique d'électromigration sont portées sur le tableau IX.

Sur les figures 9 à 11 sont représentées, à titre d'exemple, quelques-unes des séparations d'ions ($\text{K}^+ - \text{Cs}^+$, $\text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{Rb}^+$ et $\text{Cl}^- - \text{Br}^-$) observées par électromigration dans NaNO_3 fondu. L'élargissement des zones radioactives est bien supérieur à celui qui serait dû à la diffusion (voir Diffusion). Il faut donc l'attribuer aux irrégularités de la structure du papier. Le tableau IX montre que la mobilité des anions Cl^- et Br^- est nettement plus faible que celle des cations. Un tel résultat est très

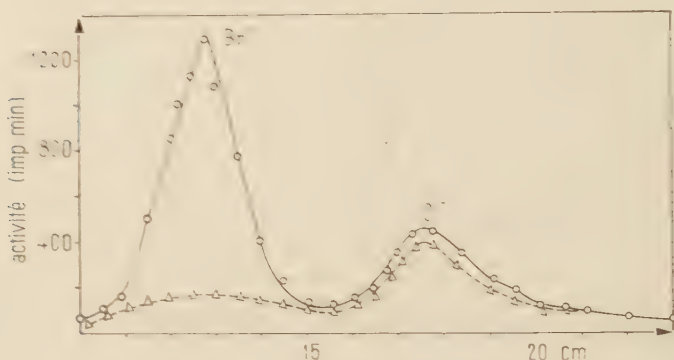


Fig. 11. — Répartition de Br et Cl, après électromigration sur amiante imprégnée de NaNO_3 fondu, avec 5 V/cm, pendant 4 heures. La courbe en pointillé montre la répartition de ^{36}Cl après décroissance de ^{82}Br .

fréquent : aussi bien dans les sels solides que fondus, la conductibilité ionique est principalement due à la migration du cation. Ainsi Duke et Laity [24] trouvent que le nombre de transport de l'ion Na^+ dans NaNO_3 fondu est égal à 0,68, ce qui indique que la mobilité de l'ion Na^+ est environ deux fois plus élevée que celle de NO_3^- .

Electromigration d'ions multivalents.

Notre étude a été complétée par la mesure des mobilités, dans NaNO_3 fondu, des cations Ca^{2+} , Sr^{2+} et Ba^{2+} , suivis à l'aide de leur isotope radioactif : ^{45}Ca , ^{90}Sr et ^{134}Ba . Bien entendu, ces radioéléments sont en équilibre avec leurs descendants. Ainsi dans l'étude du ^{134}Ba , on observe deux taches radioactives, la seconde étant celle de ^{134}Cs . Dans le cas de ^{90}Sr , son descendant ^{90}Y , demeure totalement fixé sur la zone de départ, car le nitrate d'yttrium est instable et se décompose avant de fondre. Il en est de même de tous les métaux trivalents. Les mobi-

lités mesurées sont portées sur le tableau X, qui montre que les vitesses de migration des ions alcalino-terreux sont bien inférieures à celles des ions alcalins, bien que leur charge électrique soit double et que leur diamètre soit plus petit.

TABLEAU X

Mobilité apparente à $350^{\circ} \pm 5^{\circ} \text{ C}$ ($10^4 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1} \text{ volt}^{-1}$).

Ion	Ca ⁺⁺	Sr ⁺⁺	Ba ⁺⁺
Mobilité apparente.	1,88	1,25	2,22

Par exemple, le parcours de l'ion $^{131}\text{Ba}^{++}$ est environ deux fois plus faible que celui de son descendant $^{131}\text{Cs}^-$ de masse égale. Nous retrouvons aussi des résultats semblables à ceux de Biltz et Klemm (8) qui classent les sels en composés à caractère ionique et composés à caractère

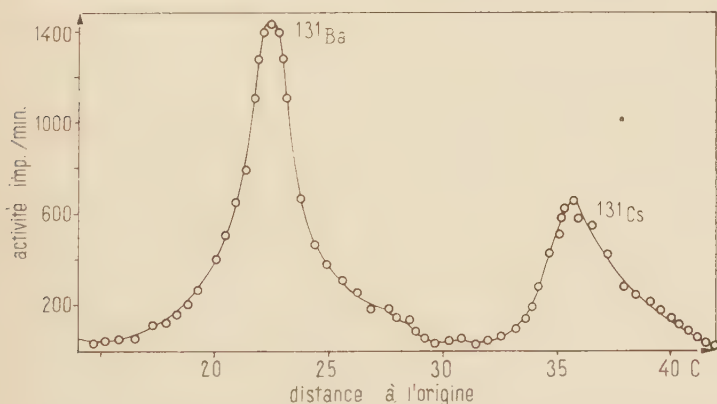


Fig. 12. — Répartition de ^{131}Ba et ^{131}Cs après électromigration à 350° C avec 9,1 V/cm pendant 3 heures.

moléculaire. Nous pensons qu'une charge électrique élevée et un diamètre petit augmentent l'attraction électrostatique et favorisent les associations avec des ions de charge opposée. De telles associations ont une mobilité extrêmement faible.

La figure 12 présente la séparation du mélange $^{131}\text{Ba}^{++} - ^{131}\text{Cs}^-$ par électromigration dans NaNO_3 fondu.

Influence de la température.

Afin d'étudier la séparation des ions Li^+ , Na^+ , Cs^+ dans un intervalle de température aussi large que possible, nous avons utilisé comme milieu de migration le mélange nitrates de sodium et de potassium dont le point de fusion est minimum. Les proportions respectives de ces sels sont 45,5 p. 100 de NaNO_3 et 54,5 p. 100 de KNO_3 . Le point de fusion de ce mélange est à 218°C . Ainsi des expériences d'électrophorèse ont pu être effectuées entre 250° et 450°C . La décomposition des nitrates et les réactions chimiques qui interviennent avec l'amiante interdisent des températures supérieures à 450°C . En particulier, les sels de lithium se combinent très facilement aux silicates constituant l'amiante et attaquent même le verre pyrex : déjà à 400°C , l'électromigration du lithium sur amiante n'est plus possible.

Le mélange homogène de NaNO_3 et KNO_3 est préparé à l'avance par fusion. Puis il est refroidi et broyé finement. Les expériences d'électrophorèse, effectuées avec ce mélange, sont en tous points semblables aux précédentes. Les températures étudiées sont : 250° , 300° , 325° , 350° , 400° et 450°C ; les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau XI.

TABLEAU XI

Température $\pm 5^\circ \text{C}$	250	300	325	350	400	450
Mobilité apparente $10^4 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1} \text{ volt}^{-1}$	Li+ 2,24 Na+ 2,77 Cs+ 2,29	— 3,10 2,62	2,93 3,40 —	3,15 3,50 3,29	— 3,91 3,84	— 4,40 4,30
Conductance du système en unités arbitraires	90	120	135	150	180	210

Les mobilités de tous les ions augmentent rapidement lorsque la température s'élève. La mobilité de l'ion Cs^+ augmente plus vite que celle de Na^+ , en sorte que l'écart entre les deux valeurs diminue aux températures élevées, la séparation de ces deux ions devient donc impossible dès 450°C .

Les théories de la migration des particules dans un milieu condensé indiquent que le processus de déplacement d'un ion nécessite une énergie d'activation E . La vitesse v de migration dépend donc de la température suivant la loi :

$$v = Ae^{-E/RT}.$$

Nos expériences permettent de déterminer cette énergie d'activation. En effet la courbe représentant $\log v$ en fonction de $1/T$ est une droite dont la pente est égale à $-E/R$. Les droites obtenues pour les ions Li^+ , Na^+ et Cs^+ sont représentées sur la figure 13. Les valeurs de l'énergie d'activation pour le processus de migration dans le mélange $\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3$ fondu sont données dans le tableau XII.

TABLEAU XII

Ion	Li^+ ,	Na^+	Cs^+
Énergie d'activation (kcal/mole) . .	2,53	1,80	2,34

Comme dans le cas de la conductivité électrique, l'énergie d'activation du lithium a une valeur anormale par rapport à celle du sodium et césium.

L'ordre de grandeur de ces valeurs est en accord avec les expériences

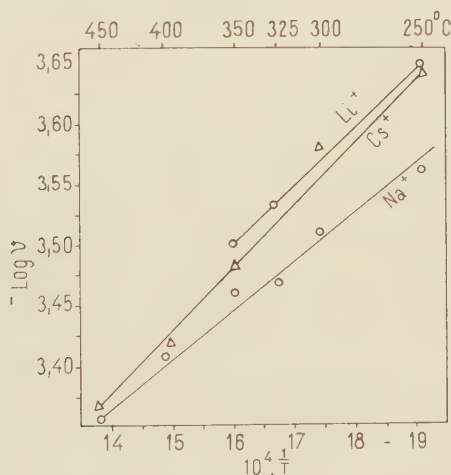


Fig. 13. — Variation de $\log v$ en fonction de $1/T$ pour l'électromigration d'ions Li^+ , Na^+ et Cs^+ , dans le mélange $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$ fondu.

de Cowen et Axen (21). Cependant ces auteurs ont observé que, dans les nitrates de potassium et de lithium, l'énergie d'activation varie avec la température. Ils attribuent cette variation à des phénomènes d'association dans les nitrates fondus. Dans nos expériences, la précision de nos mesures ne nous a pas permis de confirmer ce résultat.

Influence de la composition du milieu de migration.

Une série d'expériences a été entreprise pour étudier la mobilité des ions alcalins en fonction de la composition du milieu de migration à une température donnée. Pour cela l'électromigration des ions Na^+ , K^+ et Cs^+ est effectuée à $350^\circ \pm 5^\circ \text{C}$, dans des mélanges de NaNO_3 et KNO_3 dont les proportions varient du NaNO_3 pur au KNO_3 pur. Des mélanges binaires sont préparés par fusion et sont utilisés ensuite pour l'imprégnation des bandes d'amiante. Les résultats, présentés dans le tableau XIII montrent que la mobilité des trois ions étudiés diminue quand la proportion de KNO_3 augmente dans le mélange ; la variation est

TABLEAU XIII

Composition du milieu de migration (p. 100 NaNO_3 dans le mélange binaire $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$) . . .	0	25	45,5	75	100
Mobilité apparente des ions 10^4 cm^2 $\text{sec}^{-1} \text{ volt}^{-1}$	Na+ 2,54 K+ 2,50 Cs+ 2,37	2,70 — 2,42	3,47 — 3,02	3,83 — 3,16	4,38 3,74 3,49
Conductance du système en unités arbitraires	80	80	100	110	130

plus rapide dans la région de concentration correspondant au minimum du point de fusion. Une évaluation de la conductance électrique du sel, déterminée par l'intensité du courant, montre que celle-ci varie de manière analogue à la mobilité d'ions.

On remarque que les différences relatives de mobilité des trois ions décroissent à mesure que la proportion de KNO_3 augmente. A la limite, la séparation de ces trois ions n'est plus possible par électromigration dans KNO_3 pur.

Diffusion des ions alcalins dans NaNO_3 fondu.

L'emploi de papier d'amiante comme support d'un sel à l'état liquide supprime les courants de convection et permet donc d'évaluer de façon simple le coefficient de diffusion D dans les sels fondus. Ce coefficient de diffusion caractérise aussi la mobilité des ions dans le liquide. Lorsque le mécanisme élémentaire de la diffusion est identique à celui

de la migration sous l'action d'un champ électrique, les deux grandeurs sont reliées par la relation de Nernst-Einstein :

$$\frac{v}{D} = \frac{ze}{kT}$$

où ze est la charge électrique portée par l'ion. Le coefficient de diffusion est défini par la relation de Fick :

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2C}{dx^2}.$$

Comme dans le cas de la migration, la coordonnée x qui intervient dans cette équation correspond au parcours réel des ions le long des capillaires constituant le papier d'amiante. Dans nos expériences on fait intervenir le parcours apparent $X = x/\varphi$. Si on définit un coefficient de diffusion apparent D_a par l'équation :

$$\frac{dC}{dt} = D_a \frac{d^2C}{dX^2}$$

D_a est relié à D par :

$$D_a = \frac{D}{\varphi^2}.$$

Il s'ensuit que :

$$\frac{v_a}{D_a} = \frac{v}{D} = \frac{ze}{kT}.$$

Nous nous sommes proposé de vérifier approximativement cette relation dans le cas des ions alcalins. Einstein a fait remarquer que cette relation n'est vérifiée que si les particules qui participent à la diffusion et à la migration sont les mêmes. En particulier, si certains ions sont engagés dans des combinaisons neutres qui peuvent diffuser librement mais ne migrent pas dans le champ électrique, la relation d'Einstein n'est pas vérifiée.

Nous avons mesuré le coefficient de diffusion de ^{22}Na et ^{137}Cs , dans le nitrate de sodium fondu dans les mêmes conditions que pour les expériences de migration. Pour cela, une zone radioactive est déposée au milieu d'une bande d'amiante imprégnée de NaNO_3 . Puis celle-ci est introduite dans le four et y est maintenue à 350°C pendant 24 heures. Au bout de ce temps la répartition de l'activité est déterminée en découpant la bande en échantillons de 5 mm de long et en mesurant l'activité de chacun d'eux.

La figure 14 montre la courbe de répartition du ^{22}Na et ^{137}Cs , après autodiffusion dans NaNO_3 fondu à 350°C pendant 24 heures. La concentration a du radioélément, maximum au centre de la zone initiale, décroît symétriquement des deux côtés de cette origine. Cette réparti-

tion est traduite par l'intégrale particulière correspondant aux conditions de cette expérience :

$$a(x, t) = \frac{a_0}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-x^2/4Dt}$$

où a_0 est l'activité totale déposée initialement à l'origine. Le coefficient de diffusion apparent, D_a , est alors déterminé en portant le logarithme de l'activité des échantillons en fonction du carré de leur distance à l'origine. La droite résultante a une pente égale à $-1/4Dt$.

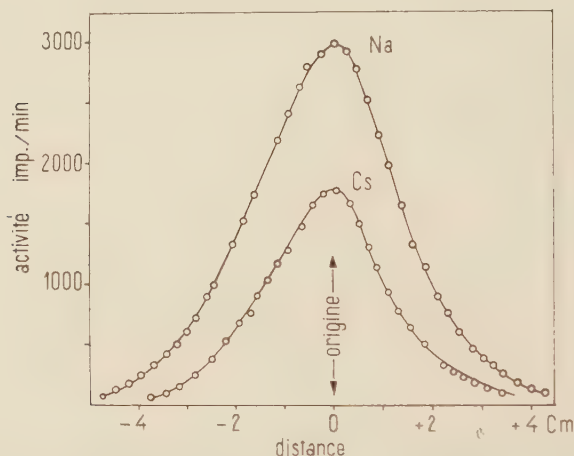


Fig. 14. — Répartition de ^{137}Cs et ^{22}Na après diffusion dans NaNO_3 fondu à 350°C pendant 18,16 h (Na) et 18,40 h (Cs).

La valeur du coefficient de diffusion D_a ainsi obtenue est portée sur le tableau XIV; le rapport v/D est calculé et comparé à la valeur de e/kT . Malgré le peu de précision de nos mesures, on voit que les ordres de grandeurs sont respectés.

TABLEAU XIV

	$^{22}\text{Na}^+$	$^{137}\text{Cs}^+$
D apparent $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$ à 350°C .	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$
v/D	$6,93 \cdot 10^3$	$8,23 \cdot 10^3$
e/kT	$5,58 \cdot 10^3$	$5,58 \cdot 10^3$

Mobilité et dimension des ions.

Les anciennes mesures de mobilité par conductimétrie ne permettent pas de comparer les mobilités de divers ions dans un même milieu. Par exemple, par ces méthodes, la mobilité de l'ion Na^+ peut être mesurée soit sur un sel de Na pur, soit dans un mélange de sel contenant une proportion notable de sodium. Or, nous avons vérifié que la mobilité d'un même ion varie en fonction de la composition du milieu.

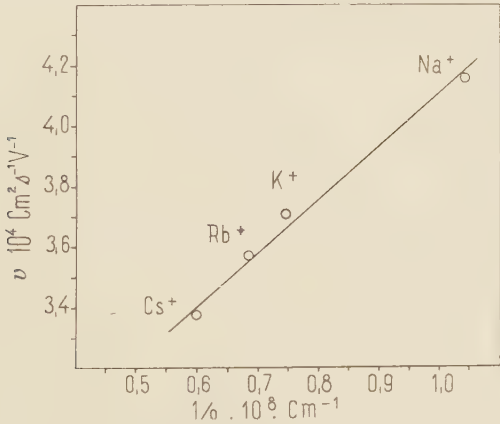


Fig. 15. — Mobilité ionique à 350° C en fonction de $1/\rho$.

Nos expériences permettent, avec l'emploi d'indicateurs radioactifs, de mesurer la mobilité d'un ion dans un milieu quelconque, par exemple la mobilité de Na^+ dans KNO_3 pur. Il devient alors possible de comparer les vitesses de migration des divers ions dans des conditions identiques.

Les résultats du tableau IX montrent que dans la série $\text{Na}^+ ; \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$, la mobilité décroît quand le diamètre de l'ion croît (fig. 15). Ce résultat est exactement l'inverse de ce qui est observé dans

TABLEAU XV

Ion.	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	Cl^-	Br^-
Rayon de l'ion sec ($\times 10^8$ cm).	0,6	0,95	1,33	1,48	1,65	1,80	1,96
Rayon de l'ion hydraté ($\times 10^8$ cm).	2,36	1,83	1,24	1,20	1,19	1,20	1,17

les solutions aqueuses où l'hydratation modifie considérablement les dimensions des ions au point que les ordres de grandeurs sont inversés. Nous portons sur le tableau XV les rayons des ions « secs » donnés par Pauling (54) ainsi que ceux des ions hydratés d'après Lenard (45). On remarque que l'ordre des rayons ioniques est inverse.

Il semble donc que dans les sels en fusion, les phénomènes de solvation soient peu importants. Le lithium fait cependant exception à cette règle, car la mobilité de Li^+ dans des nitrates fondus est inférieure à celle de Na^+ . Il est possible que le lithium donne lieu à des associations qui diminuent sa mobilité. A ce point de vue, le comportement de l'ion Li^+ est à rapprocher de celui des ions bivalents.

CHAPITRE IV

Séparation des isotopes par électromigration dans les sels en fusion.

Nous présentons enfin ici la dernière partie de notre travail, l'application de la technique d'électromigration de zone dans les sels fondus, à la séparation d'isotopes des métaux alcalins, but initial de cette technique. Dans ces expériences, la grandeur à mesurer est la différence relative de mobilité $\Delta v/v$. Il est commode, dans la présentation des résultats, d'utiliser l'effet de masse μ défini par la relation :

$$\mu = \frac{\Delta v/v}{\Delta m/m}.$$

$\Delta m/m$ étant la différence relative de masse des isotopes étudiés. Cette grandeur μ , représente l'effet isotopique rapporté à la même différence relative de masse et permet donc de comparer entre eux les résultats obtenus sur divers éléments. Car il est possible que la différence relative de mobilité de deux ions isotopiques ne dépende pas seulement de leur différence relative de masse, mais aussi de leurs masses absolues.

Historique.

Le problème de la séparation des isotopes se trouvait posé dès la découverte de l'isotopie par Soddy en 1912. Des méthodes basées sur l'électromigration des ions furent bientôt essayées. Lindemann (46) le premier, envisagea cette possibilité, supposant que la mobilité ionique varie comme l'inverse de la racine carrée de la masse de l'ion. Mais

tous les premiers essais pour enrichir des isotopes par électromigration d'ions, essais effectués notamment par Lindemann et Pilley (56), en Angleterre, par Kendall et ses collaborateurs (36) aux Etats-Unis, aboutirent à des résultats négatifs. Kendall (35) fut amené, en 1942, à conclure que si cette méthode permet de séparer des éléments voisins comme les alcalins, les halogènes, les terres rares, elle est impuissante quant à la séparation des isotopes. Jette (32) concluait de la même façon sur le plan théorique.

Cependant, durant la guerre, de nouveaux essais furent entrepris et aboutirent au succès. Une équipe de chercheurs du National Bureau of Standards de Washington, réussit à enrichir des isotopes de potassium (15, 63), de chlore et de cuivre (51), par électromigration à contre-courant de sels en solution aqueuse. Ce résultat indique que les méthodes de détermination de rapports isotopiques adoptées par les premiers chercheurs n'étaient pas suffisamment sensibles pour mettre en évidence les petits effets isotopiques qu'ils avaient sans doute obtenus dans leurs expériences. Les aspects théoriques du problème ont été reconsidérés par Westhaver (63) et par Breit et Friedman (14).

Vers 1944, Klemm (37) en Allemagne, suggéra que la séparation d'isotopes par électromigration serait plus efficace en milieu « sec », car dans les solutions aqueuses, les phénomènes de solvation diminuent

la différence relative de masse des ions isotopiques. C'est pourquoi il commença par utiliser des sels solides. Ainsi au cours d'une électrolyse prolongée d'un barreau solide de α -AgI, à 230° C, la frontière entre l'anode de graphite et l'AgI solide s'enrichit progressivement en ^{109}Ag . La concentration de cet isotope est passée de 48 à 51 p. 100 (38).

Puis, en 1947, Klemm (42) se tourne vers les sels fondus et met au point sa méthode d'électromigration en contre-courant qui lui permet d'obtenir d'importants enrichissements isotopiques sur le lithium. L'appareil de Klemm (39) en verre supramax est rempli de LiCl fondu et porté à 650° C. Il consiste en un tube de séparation en U de diamètre 5,6 mm rempli de poudre de quartz en grains de 0,13 mm (fig. 16). Les électrodes sont en graphite, le courant électrique est de 0,5 A.

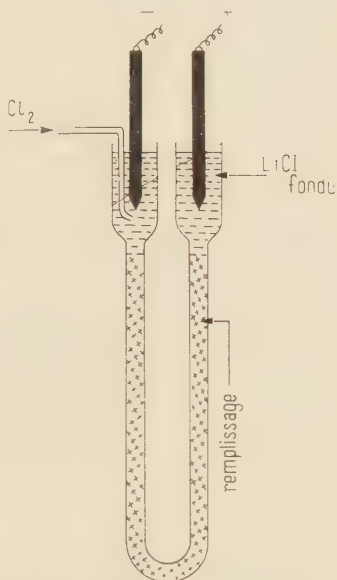


Fig. 16. — Dispositif de Klemm pour la séparation des isotopes du lithium.

Par suite de l'électrolyse, du chlore se dégage à l'anode, tandis qu'à la cathode, le lithium métallique qui se dépose est immédiatement transformé en LiCl par un courant de chlore. Cette recombinaison assure le contre-courant. C'est là un avantage de l'emploi des sels fondus, le tube contenant constamment du LiCl pur, les conditions de « reflux total » sont toujours remplies. Avec un tel appareil, 1 g de LiCl dont la teneur en ^6Li est passée de 7,3 à 16,1 p. 100 a été obtenu au bout de 4 jours de fonctionnement.

Dans une mise au point récente, Lunden (49) a décrit l'application de cette technique à la séparation partielle des isotopes de plus de 15 éléments. Ces résultats permettent en outre d'estimer la différence relative de mobilité des deux isotopes. Cette dernière grandeur est cependant atteinte plus directement par la méthode d'électromigration d'une zone étroite adoptée par Chemla et Süe dans le cas de solide (20), par Chemla et Bonnin dans les sels en fusion (18) et par Bonnin, Chemla et Süe dans les solutions aqueuses (11).

La méthode d'électromigration de zone dans les sels en fusion sur papier d'amiante a été appliquée jusqu'à présent aux paires d'isotopes $^{23}\text{Na} - ^{24}\text{Na}$ (18) et $^6\text{Li} - ^7\text{Li}$ (16). Cette étude est maintenant étendue aux isotopes des autres éléments alcalins : potassium, rubidium et césium, pour déterminer l'effet isotopique $\mu = m\Delta v/v\Delta m$, d'une série d'ions de propriétés chimiques voisines mais de rayons et de masse différents. D'autre part, le lithium a été utilisé pour suivre la variation de la séparation des isotopes en fonction de la température.

Méthode expérimentale.

La réalisation de l'électromigration est tout à fait semblable à celle décrite à propos de la détermination de la mobilité des ions. Le principe de la méthode est le suivant : à la fin de la migration, le mélange des deux isotopes s'étend sur une zone que l'on découpe en une série d'échantillons. Puis, dans chaque échantillon, les concentrations C_1 et C_2 des deux isotopes sont déterminées, et les courbes de C_1 et C_2 en fonction de la distance à l'origine sont construites. Les barycentres de ces courbes sont distants d'une longueur l telle que $\Delta l/l = \Delta v/v$, l étant la distance totale parcourue par la zone soumise au champ électrique. L'avantage d'une telle méthode est qu'elle conduit directement à une mesure précise de $\Delta v/v$ sans qu'il soit utile d'interpréter longuement les résultats expérimentaux comme dans les expériences de Klemm (40).

Dans cette étude, les isotopes utilisés étaient soit stables, soit radioactifs. L'usage d'isotopes radioactifs est très avantageux, car il est alors facile de mesurer rapidement un grand nombre de rapports isotopiques. En outre, il devient possible de déterminer l'effet isotopique sur des éléments constitués par un seul isotope stable, comme le sodium ou le césium. Lorsque les deux isotopes sont radioactifs, la concentra-

tion de chacun d'eux dans un mélange peut être déterminée par exemple, par mesure de la décroissance de la radioactivité, ou encore, par analyse des rayonnements émis. Si l'un des isotopes est radioactif et l'autre stable, le rapport d'abondance peut être obtenu par une mesure soignée de l'activité spécifique. Enfin, dans le cas de deux isotopes stables, le rapport entre C_1 et C_2 est donné directement par l'analyse au spectromètre de masse, mais il faut alors déterminer la concentration globale $C_1 + C_2$, par exemple par analyse chimique, afin de pouvoir calculer C_1 et C_2 respectivement. Dans cette étude, nous avons eu la satisfaction de trouver des résultats absolument semblables, aussi bien avec les isotopes stables qu'avec les isotopes radioactifs.

Nous présentons maintenant nos résultats sur les systèmes $^{131}\text{Cs} - ^{137}\text{Cs}$, $^{85}\text{Rb} - ^{87}\text{Rb}$, $^{39}\text{K} - ^{41}\text{K}$ et $^6\text{Li} - ^7\text{Li}$.

Césium-131. Césium-137.

Le césium naturel est constitué par un seul isotope, de nombre de masse 133. L'étude de l'effet isotopique sur cet élément a été faite au moyen des deux isotopes radioactifs de nombre de masse 131 et 137, le premier préparé comme descendant du baryum-131, le second extrait des produits de fission (voir II^e partie).

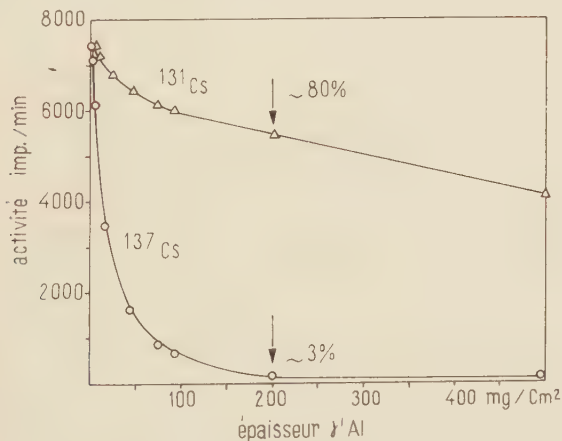


Fig. 17. — Absorption des rayonnements de ^{131}Cs et ^{137}Cs par des écrans d'aluminium.

Mesure de l'abondance isotopique. — Les activités respectives de césium-131 et césium-137, présentes dans un échantillon peuvent être mesurées en utilisant les absorptions très différentes de leurs rayonnements. Le détecteur utilisé étant un compteur de Geiger-Müller à fenêtre mince, on compte essentiellement les particules β^- d'énergie

maximum 0,5 et 1,2 MeV émises par le césium-137, et les photons X d'énergie 163 keV émis par le césium-131. L'efficacité de la détection de ce dernier rayonnement est d'ailleurs accrue par l'emploi d'un compteur rempli de krypton ou de xénon, de préférence à l'argon. Les rayons β du césium-137 sont beaucoup plus fortement absorbés par des écrans métalliques que les rayons X du césium-131. Ainsi, avec un écran d'aluminium de 200 mg/cm², placé entre la source radioactive et le compteur, le taux de comptage est 79 p. 100 de celui obtenu sans écran pour le césium-131 pur, de 3 p. 100 seulement pour le césium-137 pur (fig. 17). Les activités $C_{131\text{-Cs}}$ et $C_{137\text{-Cs}}$ d'un mélange peuvent donc être déterminées à partir de deux mesures, l'une sans écran, donnant le résultat a , l'autre, avec écran, donnant le résultat a' :

$$a = C_{131\text{-Cs}} + C_{137\text{-Cs}}$$

$$a' = 0,79 C_{131\text{-Cs}} + 0,03 C_{137\text{-Cs}}.$$

En réalité, plusieurs séries de deux mesures sont effectuées pour chaque échantillon.

Préparation des échantillons. — L'électrophorèse est effectuée à 350° C, sur une bande d'amiante longue de 66 cm, large de 12 mm, épaisse de 0,2 mm, imprégnée de nitrate de sodium fondu à raison de 25 mg par centimètre carré, le champ électrique est de l'ordre de 10 V/cm. Au bout de 3 heures, la distance parcourue par le radio-

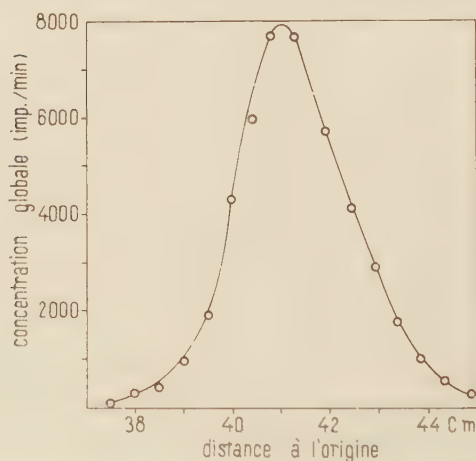
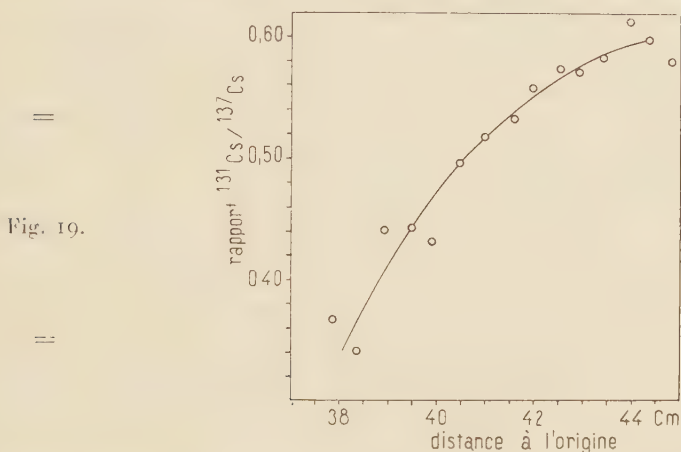


Fig. 18.

césium est de 41 cm. Le papier est alors découpé en échantillons de 5 mm de longueur.

Une cause d'erreur, dans la mesure directe des échantillons obtenus, peut provenir d'une imprégnation de l'amiante non uniforme (en particulier, l'imprégnation est plus importante au voisinage immédiat des

compartiments d'électrodes). Dans ces conditions, l'autoabsorption du rayonnement augmente davantage pour le césium-131 et on est conduit à une surélévation du rapport $C_{131\text{-Cs}}/C_{137\text{-Cs}}$. Cette difficulté a été éliminée en dissolvant chaque échantillon dans l'eau, en séparant ensuite



le césium du sodium par chromatographie sur papier d'amiante, avec l'eau distillée comme solvant (voir II^e partie), et en effectuant les mesures sur le césium pur obtenu.

TABLEAU XVI

Electromigration de Cs à 350° C, 3 heures, sous 600 V, parcours : 41 cm.

Distance à l'origine (cm)	Césium total $C_1 + C_2$ (imp/min)	Rapport $^{131}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$
38,0	141	0,368
38,5	256	0,342
39,0	736	0,443
39,5	1 879	0,439
40,0	4 313	0,429
40,5	6 058	0,496
41,0	7 649	0,514
41,5	7 624	0,530
42,0	5 861	0,554
42,5	4 121	0,568
43,0	2 858	0,571
43,5	1 624	0,580
44,0	791	0,615
44,5	436	0,594

Résultats. — Les résultats sont indiqués dans le tableau XVI. Les figures 18 et 19 représentent la courbe de répartition globale du césium ($C_{131} + C_{137}$) et la variation du rapport isotopique $^{131}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ en fonction de la distance à l'origine. On voit que ce rapport varie de 0,60 sur l'avant de la tache à 0,37 en queue, la valeur correspondant au mélange initial étant 0,51. La distance des abscisses des barycentres des courbes de répartition est de 1,1 mm. La valeur de la différence relative de mobilité est :

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{\Delta l}{l} = \frac{1,1}{41,4} = 0,0027.$$

L'effet de masse μ vaut donc :

$$\mu = \frac{\Delta v}{v} \times \frac{m}{\Delta m} = \frac{0,0027 \times 134}{6} = 0,06.$$

Rubidium-85. Rubidium-87.

Le rubidium naturel est le mélange de deux isotopes, le rubidium-85 dans la proportion de 72,2 p. 100, le rubidium-87 dans la proportion de 27,8 p. 100. Le premier est stable, le second est radioactif de très longue période, $4,6 \cdot 10^{10}$ ans (26 *bis*). La différence relative de masse de ces deux isotopes est de 2,3 p. 100. Ramirez (58) a étudié la séparation de ces deux isotopes par électromigration à contre-courant d'une solution aqueuse d'hydroxyde de rubidium. Il a obtenu du ^{85}Rb de teneur 73,8 p. 100 au lieu de 72,8 p. 100 après une électromigration de 200 heures à 80° C. Notons tout de suite que nous obtenons des enrichissements plus importants, dans une migration de 2 à 3 heures, mais que ces enrichissements portent sur des quantités de matière plus faibles.

Méthode expérimentale. — L'électromigration est effectuée dans les mêmes conditions que pour le césium. La zone initiale est constituée par 20 mg de nitrate de rubidium pur contenant quelques microcuries de rubidium-86 radioactif jouant le rôle d'indicateur. L'activité spécifique de ce rubidium-86 est déterminée préalablement. Une tension de 600 V est appliquée durant 2,30 h. La distance parcourue par la zone de rubidium est alors de 42 cm. A la fin de l'opération, cette zone est découpée en échantillons de 5 mm de longueur, et la courbe de répartition du rubidium-86 est construite facilement par mesure de radioactivité. On admet que la répartition du rubidium total lui est proportionnelle. L'erreur provenant de cette hypothèse est négligée.

Le rapport isotopique $^{85}\text{Rb}/^{87}\text{Rb}$ du rubidium contenu dans chaque échantillon est mesuré à l'aide d'un spectromètre de masse Atlas Werke.

Cet appareil est muni d'une source d'ions pour solides. Le mélange nitrate de sodium-nitrate de rubidium de chaque échantillon est dissous dans 0,5 cm³ d'eau, puis une goutte de cette solution est déposée sur le ruban de tungstène de la source d'ions. Le chauffage de ce ruban par passage d'un courant électrique provoque l'émission des ions par effet thermoionique. La présence de quantités de sodium grandes devant celles de rubidium ne gêne pas la mesure. Il semble en effet, que le potentiel d'extraction des ions alcalins soit d'autant plus faible que leur numéro atomique est plus grand. Nous avons observé, en effet, que l'émission d'ions Rb⁺ commence à une température de filament bien inférieure à celle des ions K⁺, Na⁺ ou Li. Par suite, avec des échantillons contenant 99 p. 100 de NaNO₃ et 1 p. 100 de RbNO₃, le faisceau d'ions Rb⁺ est cent fois plus intense que celui d'ions Na⁺. Signalons par ailleurs, que la présence du traceur ⁸⁶Rb n'est pas décelée par le spectromètre de masse.

Résultats. — Les résultats sont indiqués dans le tableau XVII. La répartition globale du rubidium et le rapport isotopique ⁸⁵Rb/⁸⁷Rb sont portés, en fonction de la distance sur les figures 20 et 21.



Fig. 20. — Répartition du Rb après électromigration.

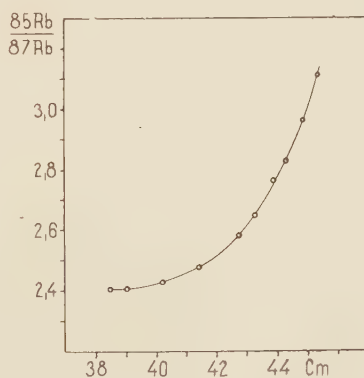


Fig. 21. — Variation du rapport ⁸⁵Rb/⁸⁷Rb.

Les valeurs extrêmes sont ⁸⁵Rb/⁸⁷Rb = 3,00 en avant de la zone, et ⁸⁵Rb/⁸⁷Rb = 2,40 en queue. Le rapport naturel mesuré dans les mêmes conditions est de ⁸⁵Rb/⁸⁷Rb = 2,61.

Enfin, les deux courbes de répartition de ⁸⁵Rb et ⁸⁷Rb sont calculées ;

leurs centres de gravité présentent une différence d'abscisse de 0,6 mm, ce qui donne pour la différence relative de mobilité :

$$\Delta v/v = 0,0014$$

et pour l'effet de masse :

$$\mu = \Delta v/v : \Delta m/m = 0,0615.$$

TABLEAU XVII

*Electromigration de Rb à 350° C, 2,30 h, sous 600 V ;
parcours de la zone : 42 cm.*

Distance à l'origine (cm)	Rubidium total C + C ₂ (μg)	Rapport ⁸⁵ Rb/ ⁸⁷ Rb
38,5	298	2,40
39,0	515	2,41
39,5	850	2,42
40,0	1 301	2,44
40,5	1 770	2,46
41,0	2 466	2,50
41,5	3 120	2,53
42,0	3 902	2,56
42,5	4 444	2,62
43,0	4 444	2,70
43,5	2 982	2,76
44,0	650	2,88
44,5	136	3,00

Potassium-39. Potassium-41.

Le potassium naturel est un mélange de 3 isotopes. Le ⁴⁰K, radioactif de période de 4,5.10⁸ ans, est en proportion seulement de 0,012 p. 100. Dans nos expériences, nous mesurons seulement les enrichissements de ³⁹K et ⁴¹K dont les proportions respectives sont 93,18 et 6,82 p. 100. Des séparations des isotopes de potassium ont déjà été effectuées par électromigration en contre-courant dans les solutions aqueuses par Brewer, Madorsky et al. (15) et par Westhaver (63).

La méthode expérimentale est identique à celle utilisée pour le rubidium. La répartition du potassium à la fin de l'électromigration était déterminée par mesure de la radioactivité de ⁴²K ajouté au préalable comme indicateur.

Dans cette expérience, l'amiante a été lavé très soigneusement aux acides chlorhydrique et nitrique concentrés, puis rincée à l'eau bi-distillée pour en éliminer autant que possible les impuretés présentes,

surtout le potassium. L'électrophorèse est effectuée sur une telle bande imprégnée de NaNO_3 pur pour analyses ; la zone initiale était constituée par 40 mg de KNO_3 pur contenant une fraction de microcurie de ^{42}K qui sert d'indicateur. Le parcours a été de 40 cm, en 3 heures sous une tension de 600 V.

TABLEAU XVIII

Rapport $^{39}\text{K}/^{40}\text{K}$ en fonction de la quantité de matière déposée sur le filament.

Quantité déposée du potassium total	Rapport $^{39}\text{K}/^{40}\text{K}$
$4,4030 \cdot 10^{-6}$ g	173,5
$0,8806 \cdot 10^{-6}$ »	176,6
$0,1761 \cdot 10^{-6}$ »	261,0
$0,0352 \cdot 10^{-6}$ »	301,0
$0,0070 \cdot 10^{-6}$ »	693,6

L'analyse isotopique des échantillons est identique à celle utilisée pour le rubidium. Une difficulté particulière à l'analyse du potassium provient de ce que le filament de tungstène (et d'ailleurs tout autre filament), constituant la source d'ions du spectromètre de masse, contient toujours de petites quantités de potassium qui interfèrent avec le produit à analyser. Afin d'estimer la contribution du filament seul, nous avons utilisé la méthode de dosage par dilution isotopique au moyen d'un échantillon de potassium enrichi à 0,57 p. 100 de ^{40}K . Pour cela, nous avons déterminé la proportion de ^{40}K mesurée au spectromètre de masse, en déposant sur le filament des quantités de

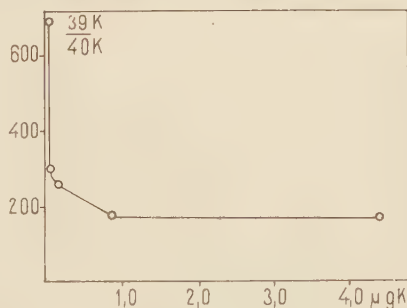


Fig. 22. — Variation du rapport $^{39}\text{K}/^{40}\text{K}$ apparent en fonction de la masse de potassium déposée sur le filament.

potassium enrichi de plus en plus faibles. Pour des quantités déposées assez élevées ($4,4 \cdot 10^{-6}$ g), la contribution du filament est négligeable et le spectre obtenu est celui de l'échantillon. Puis, quand la quantité déposée est faible, l'émission du potassium naturel provenant du filament provoque une variation du rapport des teneurs isotopiques. Les résultats de cette expérience sont portés sur le tableau XVIII, où l'on

voit que le rapport $^{39}\text{K}/^{40}\text{K}$ varie de 173,5 à 693,6, lorsque la quantité de potassium déposé sur le filament passe de $4,40 \cdot 10^{-6}$ g à $7,04 \cdot 10^{-9}$ g. Cette variation est portée sur la figure 22, où la courbe montre que le rapport $^{39}\text{K}/^{40}\text{K}$ est constant lorsque le dépôt initial est supérieur à $0,88 \cdot 10^{-6}$ g. La courbe permet alors d'évaluer la participation du filament que l'on trouve égal à $3 \cdot 10^{-8}$ g en potassium.

Dans nos mesures de séparation d'isotopes, nous avons déposé sur le filament de la source d'ions des quantités de potassium nettement supérieures à $5 \cdot 10^{-6}$ g. Ainsi la contamination par le filament a été négligée. Nos résultats sur la séparation des isotopes du potassium par électromigration dans NaNO_3 fondu sont portés sur le tableau XIX.

TABLEAU XIX

*Electromigration de K à 350° C, 3 heures, sous 600 V;
parcours de la zone : 40 cm.*

Distance à l'origine (cm)	Potassium total $C_1 + C_2$ (μg)	Rapport $^{39}\text{K}/^{41}\text{K}$
36,0	99	11,78
36,5	213	11,80
37,0	498	11,90
37,5	710	12,35
38,0	1 095	12,65
38,5	1 403	12,95
39,0	1 681	13,85
39,5	2 010	14,00
40,0	2 050	14,21
40,5	1 726	14,75
41,0	1 478	15,10
41,5	991	15,80
42,0	426	17,20
42,7	60	17,50

La figure 23 représente la répartition du potassium à la fin de l'électrophorèse ; la figure 24 montre la variation du rapport $^{39}\text{K}/^{41}\text{K}$ le long de cette zone.

Les valeurs extrêmes du rapport isotopique sont $^{39}\text{K}/^{41}\text{K} = 17,50$ en avant de la zone et $^{39}\text{K}/^{41}\text{K} = 11,78$ en queue. Le rapport naturel mesuré dans les mêmes conditions est de 14,04. Les centres de gravité des courbes de répartition de ^{39}K et ^{41}K ont leurs abscisses distantes de 1,08 mm, ce qui donne pour la différence relative de mobilité $\Delta v/v = 0,00274$, et pour l'effet de masse $\mu = 0,0548$.

Effet de masse dans l'électrophorèse des ions alcalins en milieu liquide. — La méthode d'électromigration d'une zone a permis de déterminer la différence de mobilité, et par suite l'effet de masse pour

Fig. 23. — Répartition du K après électromigration.

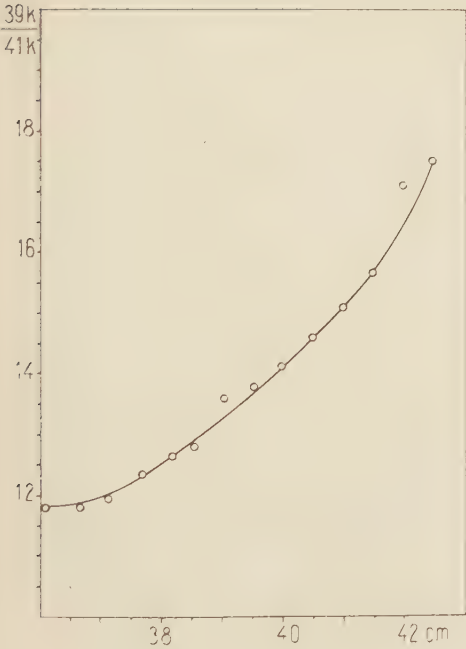
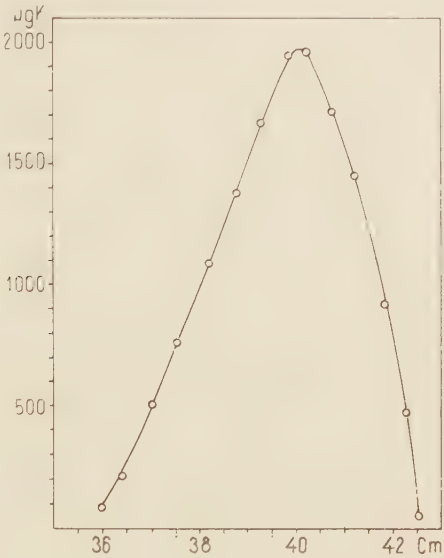


Fig. 24. — Variation du rapport isotopique $^{32}\text{K}/^{41}\text{K}$.

une série d'ions alcalins. Nos résultats joints aux mesures antérieures effectuées sur $^{22}\text{Na} - ^{24}\text{Na}$ et $^6\text{Li} - ^7\text{Li}$ sont rassemblés sur le tableau XX.

Un mécanisme de migration basé sur le modèle hydrodynamique (application de la formule de Stokes aux ions) est incompatible avec ces mesures. En effet, si la vitesse de migration des ions ne dépendait que de leur diamètre et de la viscosité du milieu, aucun effet isotopique

TABLEAU XX

Isotopes	$\Delta v/v$	$\mu = \Delta v/v : \Delta m/m$
$^6\text{Li} - ^7\text{Li}$	0,014	0,089
$^{22}\text{Na} - ^{24}\text{Na}$	0,010	0,10
$^{39}\text{K} - ^{41}\text{K}$	0,0027	0,055
$^{85}\text{Rb} - ^{87}\text{Rb}$	0,0014	0,062
$^{131}\text{Cs} - ^{137}\text{Cs}$	0,0027	0,060

n'aurait pu être observé, puisque deux ions isotopiques ont le même diamètre ; par exemple, le diamètre de l'atome d'hydrogène ne diffère de celui du deutérium que de 1 200. Une théorie cinétique de l'état liquide doit donc faire intervenir la masse m dans la mobilité des ions. D'autre part, nos résultats montrent que $\Delta v/v$ ne dépend pas seulement de la différence relative de masse $\Delta m/m$, mais aussi de la masse absolue des isotopes considérés. De plus, nous avons montré au chapitre précédent, que la composition du milieu intervient aussi.

Il serait possible d'interpréter qualitativement nos résultats expérimentaux par une théorie cinétique qui ferait intervenir la remarque suivante : dans le champ électrique, les ions les plus légers acquièrent une vitesse plus grande, mais par contre, dans les chocs avec les particules du solvant, les ions les plus lourds sont moins ralentis. Ce mécanisme aurait pour effet de rapprocher les vitesses de migration de deux isotopes et expliquerait pourquoi $\Delta v/v$ est inférieur à $1/2 \Delta m/m$. Le développement de cette théorie montre que l'effet isotopique dépend des masses relatives des ions isotopes et des particules de solvant. L'effet serait maximum pour des ions légers migrant dans un solvant lourd. Cependant les interactions entre les particules dans un milieu condensé sont mal connues, et le mécanisme réel de la migration est certainement très complexe. Il pourrait, en particulier, faire intervenir, comme l'a suggéré Klemm (40), la superposition d'une mobilité « spontanée » spécifique de chaque isotope à une mobilité « induite » provoquée par les chocs des atomes voisins, cette dernière ne présentant pas d'effet isotopique.

Influence de la température sur la séparation de ${}^6\text{Li}$ — ${}^7\text{Li}$. — Nous nous sommes proposé d'utiliser cette méthode d'électromigration sur amiante pour étudier la variation de la différence de mobilité de ${}^6\text{Li}$ et ${}^7\text{Li}$ en fonction de la température. Le lithium a été choisi afin que la précision des mesures soit plus grande; en effet, la différence relative de mobilité de ${}^6\text{Li}$ et ${}^7\text{Li}$ est élevée, et les rapports de teneur isotopique ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ sont mesurés avec précision grâce à un petit spectromètre de masse, spécialement adapté au lithium, construit au Laboratoire de Physique et Chimie Nucléaires du Collège de France. D'autre part, pour que l'intervalle de température étudié soit le plus large possible, le milieu de migration choisi est le mélange à 45,5 p. 100 NaNO_3 et 54,5 p. 100 KNO_3 dont le point de fusion est 218°C . Ainsi des expériences ont pu être effectuées aux températures de 250° , 300° et 350°C . Au-dessus de 350°C , le lithium se combine à l'amiante et les zones finales deviennent très étalées.

Enfin la convection des liquides anodique et cathodique qui s'infiltrerait par capillarité sur l'amiante est évitée par des barrières semi-perméables de silicate de soude placées près des extrémités du ruban. Ces barrières se laissent traverser par la migration des ions mais interdisent le déplacement du sel fondu.

Les bandes d'amiante sont imprégnées des nitrates fondus uniformément à raison de 20 mg de sel par centimètre carré. La zone initiale est constituée par 30 mg de LiNO_3 . Après électromigration, la bande d'amiante est découpée et la répartition du lithium déterminée au photo-

TABLEAU XXI

*Electromigration (à 250°C) de Li, 4 heures sous 600 V.
Parcours de la zone : 27,5 cm.*

Distance à l'origine (cm)	Lithium total $C_1 + C_2$ (μg)	Rapport ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$
22,0	18,9	16,20
22,5	33,6	15,40
23,0	52,1	15,35
23,5	92,5	14,85
24,0	139,0	14,40
24,5	164,0	13,50
25,0	172,0	12,35
25,5	200,0	12,10
26,0	223,0	11,35
26,5	231,0	10,15
27,0	258,0	9,90
27,5	266,0	9,59
28,0	174,0	8,77
28,5	40,1	7,20

mètre à flamme. Puis les rapports $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ de chaque échantillon sont mesurés au moyen d'un spectromètre de masse à déviation constante (60°), construit au Laboratoire. La source d'ions est constituée par un simple filament de tungstène placé entre une électrode accélératrice et une électrode réfléchissante qui permet la focalisation du faisceau. Le sel à analyser est déposé sur le filament, les ions sont produits par le phénomène d'émission thermoionique.

Pour l'analyse isotopique, le sel de lithium doit être pur ; en particulier, il doit être débarrassé des ions Na^+ et K^+ dont l'émissivité très

TABLEAU XXII

*Electromigration de Li à 300°C , 3,30 h sous 600 V.
Parcours de la zone : 23,5 cm.*

Distance à l'origine (cm)	Lithium total $\text{C}_1 + \text{C}_2$ (μg)	Rapport $^7\text{Li}/^6\text{Li}$
20,0	28,8	15,0
20,5	50,0	14,75
21,0	51,9	14,21
21,5	84,4	13,42
22,0	93,1	13,17
22,5	111,9	12,25
23,0	173,8	11,91
23,5	200,0	10,80
24,0	152,5	10,25
24,5	141,3	9,80
25,0	106,3	9,30
25,5	79,4	8,65
26,0	33,8	7,69

élevée crée un bruit de fond gênant (le faisceau de Na ou K peut être 10 000 fois plus intense que celui de Li). C'est pourquoi les échantillons de LiNO_3 sont au préalable purifiés par extraction par l'alcool isoamylique. La quantité de lithium déposée sur le filament est environ 10^{-6} g . L'intensité du faisceau est alors de l'ordre de 10^{-10} A .

Les tableaux XXI, XXII et XXIII décrivent les expériences de migration des ions Li aux températures de 250° , 300° et 350°C .

Les différences relatives de mobilités de ^6Li et ^7Li à ces diverses températures sont déterminées et portées sur le tableau XXIV.

Les résultats montrent que l'effet isotopique décroît rapidement avec la température. Les théories actuelles des processus de vitesse (Glasstone, Laidler et Eyring (27), développées récemment par Bigeleisen (7), indiquent que la migration d'un ion se fait par l'intermédiaire d'un

TABLEAU XXIII

*Electromigration de Li à 350° C, 3 heures sous 400 V.
Parcours de la zone : 21 cm.*

Distance à l'origine (cm)	Lithium total $C_1 + C_2$ (μg)	Rapport $^7\text{Li}/^6\text{Li}$
15,0	15,0	14,00
16,0	20,0	13,90
17,0	46,25	13,75
18,0	78,75	13,30
19,0	116,25	12,90
20,0	203,75	12,50
21,0	220,0	11,90
22,0	198,75	11,40
23,0	145,0	10,90
24,0	85,0	10,30
25,0	38,75	9,70
26,0	15,0	9,20

état activé. L'effet isotopique en électromigration serait alors dû à la superposition de deux effets :

- 1) La fréquence d'oscillation de deux particules isotopiques n'est pas la même.
- 2) A une température donnée, la population des « états activés » n'est pas la même pour deux isotopes.

La théorie de Eyring prévoit alors que l'effet isotopique décroît quand la température s'élève car les particules tendent à se trouver toutes dans l'état activé. A la limite le rapport de vitesse tend à devenir égal au rapport des fréquences d'oscillations; les fréquences d'oscillations dans le milieu liquide étant calculées non pas pour les ions simples, mais pour les groupements plus ou moins complexes constituant le milieu liquide.

TABLEAU XXIV

Température °C	Parcours moyen l (cm)	Δl cm	$\Delta v/v = \Delta l/l$	$\mu = \frac{\Delta v/v}{\Delta m/m}$
250	26,02	0,36	0,014	0,089
300	23,42	0,24	0,0102	0,067
350	21,04	0,19	0,0090	0,059

Cette théorie a d'ailleurs déjà été vérifiée qualitativement par Klemm (41) en 1957. La différence relative de mobilité des ions $^{35}\text{Cl}^-$ et $^{37}\text{Cl}^-$ diminue d'environ 18 p. 100 quand la température s'élève de 100° entre 530° et 730° C.

CHAPITRE V

Résumé et conclusion.

L'emploi du papier d'amiante comme support d'une phase liquide a permis d'étudier la mobilité de divers ions dans des sels en fusion. Tout d'abord, une étude préalable des propriétés physico-chimiques de l'amiante utilisé dans ces expériences a montré que ce composé se comporte comme un échangeur d'ions minéral et peut donc être utilisé pour des séparations chromatographiques : un solvant constitué par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique permet la séparation des alcalins, la fixation sur l'amiante étant d'autant plus énergique que l'ion est plus lourd.

La technique d'électrophorèse sur papier d'amiante imprégné de sels fondus a permis, par l'emploi d'indicateurs radioactifs, de comparer la mobilité de divers ions dans un même milieu. Quoique les mesures n'aient qu'une valeur relative, les expériences montrent que, dans des conditions identiques, les ions se déplacent d'autant plus vite que leur diamètre est plus petit. Ce résultat est l'inverse de ce qui est observé en solution aqueuse où l'hydratation inverse l'ordre des dimensions des ions. Il semble donc que, dans les sels en fusion, les phénomènes de solvation soient moins importants. Mais il reste possible que, dans ce milieu condensé, par suite du champ électrique intense qui règne autour de chaque ion, il se produise des associations qui modifieraient le diamètre et la masse apparente des particules en mouvement.

La règle, qui vient d'être énoncée, reliant la mobilité au rayon ionique souffre des exceptions : d'une part le lithium migre moins vite que le sodium, d'autre part, les cations bivalents ont une mobilité environ deux fois moindre que celle des ions monovalents. Nous pensons qu'une charge électrique élevée et un diamètre petit augmentent l'attraction électrostatique et favorisent les associations avec des ions de charge opposée. Ces observations sont à rapprocher du fait que le lithium possède un caractère alcalino-terreux, quoiqu'il soit situé dans la première colonne du tableau de Mendeleïeff.

L'étude de la diffusion des ions dans les sels en fusion en l'absence de champ électrique a montré que la formule d'Einstein reliant la mobilité au coefficient de diffusion se vérifie approximativement (la

précision de nos mesures ne permettait pas une vérification rigoureuse). Cela signifie que les particules présentes dans le liquide qui se déplacent au hasard de l'agitation thermique sont les mêmes que celles qui migrent dans le champ électrique. Une telle conclusion s'oppose à l'hypothèse de l'existence de molécules neutres dans le sel fondu. Le processus élémentaire de la migration fait intervenir un état « activé ». Par des mesures de mobilité à différentes températures, nous avons trouvé que les énergies d'activation des ions Li^+ , Na^+ et Cs^+ sont égales respectivement à 2,53, 1,80 et 2,34 kcal/mole.

La même technique d'électrophorèse permet de déterminer la différence relative de mobilité de deux isotopes. Elle avait été appliquée auparavant à la séparation de ^{23}Na — ^{24}Na et de ^6Li — ^7Li . Nous l'avons étendue aux cas des couples ^{39}K — ^{41}K , ^{85}Rb — ^{87}Rb et ^{131}Cs — ^{137}Cs . Les mesures de teneur isotopique sont effectuées soit par spectrométrie de masse pour les éléments stables, soit par analyse des rayonnements émis lorsque les isotopes sont radioactifs. L'existence d'un effet isotopique dans la migration montre que le modèle hydrodynamique assimilant les ions à des sphères se déplaçant dans un milieu visqueux n'est pas suffisant. D'autre part, nous avons observé que l'effet de masse :

$$\mu = \Delta v/v : \Delta m/m,$$

c'est-à-dire la différence relative de mobilité rapportée à une même différence relative de masse est plus élevée pour les éléments légers que pour les éléments lourds. De toute façon, les effets observés restent bien inférieurs à ceux que donnerait une loi du type $v\sqrt{m} = \text{constante}$, où m serait la masse des ions simples. Lorsque la température s'élève, les mobilités de ^6Li et ^7Li se rapprochent. Ce résultat, en accord avec des expériences de Klemm, confirme qualitativement les théories actuelles des processus de vitesse : à température élevée, les particules tendent à se trouver toutes à l'état activé. A la limite le rapport des vitesses tend à devenir égal au rapport des fréquences d'oscillation ; les fréquences d'oscillation, dans le milieu liquide, étant non pas celles des ions simple, mais plutôt celles des groupements plus ou moins complexes constituant le milieu liquide.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) J. S. ANDERSON et K. SADDINGTON. — *J. Chem. Soc.*, 1949, S 381.
- (2) H. J. ARNIKAR. — *C. R.*, 1957, **244**, 2241.
- (3) H. J. ARNIKAR et M. CHEMLA. — *C. R.*, 1957, **244**, 68.
- (4) H. J. ARNIKAR et M. CHEMLA. — I. Conférence Internationale de l'U.N.E.S.C.O. sur les Radioisotopes, Paris, 1957. Communication n° 214. — II. *International J. Applied Radiation and Isotopes*, 1957, **2**, 26.

- (5) E. R. VAN ARTSDALEN, D. BROWN, A. S. DWORKIN et E. J. MILLER. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 1772.
- (6) E. R. VAN ARTSDALEN et I. S. YAFFE. — *J. Phys. Chem.*, 1955, **59**, 118.
- (7) J. BIGEISEN. — *I. J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 344, 425, 675. —
— *H. J. Phys. Chem.*, 1950, **56**, 807.
- (8) W. BILTZ et W. KLEMM. — *Z. anorg. Chem.*, 1926, **152**, 267.
- (9) H. BLOOM et E. HEYMANN. — *Proc. Roy. Soc.*, 1947, **133**, 392.
- (10) A. BONNIN. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1956, 1563.
- (11) A. BONNIN, M. CHEMLA et P. SÜE. — *C. R.*, 1955, **241**, 40.
- (12) A. Z. BORUCKA, J. O'M. BOCKRIS et J. A. KITCHNER. — *J. Chem. Phys.*, 1956, **24**, 1282.
- (13) BRAGG et WARREN (voir W. EITEL : *The Physical Chemistry of Silicates*. Univ. of Chicago Press, 1954).
- (14) G. BREIT et F. L. FRIEDMAN. — *J. Research Nat. Bur. Standards*, 1947, **39**, 397.
- (15) A. K. BREWER, S. MADORSKY et al. — *J. Research Nat. Bur. Standards*, 1947, **38**, 397.
- (16) M. CHEMLA. — *C. R.*, 1956, **242**, 1450.
- (17) M. CHEMLA. — Symposium International sur la séparation des Isotopes. Amsterdam, 1957.
- (18) M. CHEMLA et A. BONNIN. — *C. R.*, 1955, **241**, 1288.
- (19) M. CHEMLA et J. PAULY. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1953, 432.
- (20) M. CHEMLA et P. SÜE. — *C. R.*, 1953, **236**, 2397.
- (21) H. C. COWEN et H. J. AXEN. — *Trans. Faraday Soc.*, 1956, **52**, 242.
- (22) W. J. DAVIS, S. E. ROGERS et A. R. UBBELOHDE. — *Proc. Roy. Soc.*, 1953, **220 A**, 14.
- (23) F. R. DUKE et R. LAITY. — *J. Phys. Chem.*, 1955, **59**, 549.
- (24) F. R. DUKE et R. LAITY (voir LUNDEN, *Thèse*, Göteborg, 1956).
- (25) W. EITEL. — *The Physical Chemistry of Silicates*. University of Chicago Press, 1954.
- (26) J. FRENKEL. — *Kinetic Theory of Liquids*. Dover Publications, New York, 1955.
- (26 bis) K. FRITZE et F. STRASSEMAN. — *Z. Naturforsch.*, 1956, **11 a**, 277.
- (27) S. GLASSTONE, K. V. LAIDLER et H. EYRING. — *Theory of Rate Processes*. McGraw-Hill Book Co, New York, 1943.
- (28) M. L. GRANSTROM et B. KAHN. — *J. Phys. Chem.*, 1955, **59**, 408.
- (29) M. HAÏSSINSKY. — *J. Chim. Phys.*, 1949, **46**, 298.
- (30) L. ENGEL W. HOLZAPFEL et R. RUDZINSKI. — *Gummi u. Asbest.*, 1951, **4**, 200.
- (31) F. M. JAEGER et B. KAPPA. — *Z. anorg. Chem.*, 1920, **113**, 47.
- (32) E. R. JETIE. — *Phil. Mag.*, 1927 [7], **3**, 258.
- (33) W. JOST. — *Diffusion in Solids, Liquids and Gases*. Academic Press Inc., New York, 1952.
- (34) KARPACHEV et PAL'GUEV. — *Zhur. Fiz. Khim.*, 1949, **23**, 942.
- (35) J. KENDALL. — *Nature*, 1942, **150**, 136.
- (36) J. KENDALL et J. F. WHITE. — *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.*, 1924, **10**, 458.
- (37) A. KLEMM. — *Naturwiss.*, 1944, **32**, 69.
- (38) A. KLEMM. — *Z. Naturforschg.*, 1947, **2 a**, 9.
- (39) A. KLEMM. — *Z. Naturforschg.*, 1951, **6 a**, 512.
- (40) A. KLEMM. — *J. Chim. Phys.*, 1952, **49**, c, 18.

- (41) A. KLEMM. — Symposium International sur la séparation des Isotopes. Amsterdam, 1957.
- (42) A. KLEMM, H. HINTENBERGER et P. HOERNES. — *Z. Naturforschg.*, 1947, **2 a**, 245.
- (43) M. LEDERER. — *Anal. Chim. Acta*, 1954, **11**, 528.
- (44) M. LEDERER et S. KERTES. — *Anal. Chim. Acta*, 1956, **15**, 226.
- (45) P. LENARD (voir J. W. MELLOR : *A Comprehensive Treatise on Inorganic Chemistry*, 1922, **2**, 461).
- (46) F. A. LINDEMANN. — *Proc. Roy. Soc.*, 1921, **99 A**, 102.
- (47) W. H. LONGNECKER. — *Anal. Chem.*, 1949, **21**, 1402.
- (48) R. LORENZ et H. T. KALMUS. — *Z. Phys. Chem.*, 1907, **59**, 17 et 244.
- (49) A. LUNDEN. — *Thèse*, Gölleborg, 1956.
- (50) A. LUNDEN, E. U. MONSE et N. G. SJÖBERG. — *Z. Naturforschg.*, 1956, **11 a**, 75.
- (51) S. L. MADORSKY et al. — *J. Research Nat. Bur. Standards*, 1948, **41**, 41.
- (52) C. MANGALO, H. J. ARNIKAR et M. CHEMLA. — *C. R.*, 1957, **244**, 2796.
- (53) N. F. MOTT et R. W. GURNEY. — *Electronic Processes in Ionic Crystals*. Oxford University Press, 1948.
- (54) L. PAULING. — *The Nature of the Chemical Bond*. Cornell Univ.
- (55) M. PEREY. — Résultats non publiés.
- (56) J. E. G. PILLEY. — *Phil. Mag.*, 1925 [6], **49**, 889.
- (57) F. L. PUNDSACK et G. REIMSCHUSELL. — *J. Phys. Chem.*, 1956, **60**, 1218.
- (58) E. R. RAMIREZ. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 6237.
- (59) W. SCHOTTKY (Voir MOTT et GURNEY).
- (60) B. N. SEN. — *Australian J. Sci.*, 1950, **13**, 48; 1953, **15**, 133.
- (61) M. M. TABOADELA et J. RAMIREZ. — *J. Anal. edafol. y fissiol. vegetal*. Madrid, 1953, **12**, 231.
- (62) A. F. WELLS. — *Structural Inorganic Chemistry*. Oxford Univ. Press, 1947, 71-72.
- (63) J. W. WESTHAVER. — *J. Research Nat. Bur., Standards*, 1947, **38**, 169.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Les réactions nucléaires
provoquées par les ions lourds.**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 26 janvier 1958.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH.

